

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

*[Handwritten signature]*

CERTIFICATE OF TRANSLATION

Honourable Commissioner of  
Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

I, Barbara Currie, M.A., M.I.T.I., Technical Translator, of c/o Priory  
Translations Limited, 11, Magdalen Street, Colchester, Essex, England,  
hereby state:

THAT I am well acquainted with the German and English languages.

THAT I translated the document identified as PCT/EP00/06639, plus  
amended claims.

THAT the attached English translation is a true and correct translation of  
PCT/EP00/06639,

to the best of my knowledge and belief; and

THAT all statements made of my own knowledge are true and that all  
statements made on information and belief are believed to be true and  
further, that these statements are made with the knowledge that wilful  
false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or  
both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code

*Barbara Currie*

BARBARA CURRIE

---

### Hydrolyzable and polymerizable silanes with low-viscosity and their use

---

The invention relates to hydrolyzable and polymerizable silanes with low-viscosity, processes for their preparation and their use, in particular in dental compositions.

- 5 Hydrolyzable and polymerizable silanes are known from EP-A-0 682 033 and EP-A-0 450 624 which include hydroxyl or carbonyl groups or urethane groups respectively. The molecules described there are relatively inflexible and have a high condensate viscosity which makes it necessary for example when using composite materials to use diluting monomers. However, the
- 10 addition of diluting monomers has the serious disadvantage that there is the danger of an increased possibility of residual monomer release and thus of an increased toxicological unacceptability.

- It is particularly necessary in the dental field to use low-viscosity and flexible
- 15 molecules which do not however tend to evaporate out of the formulated

compositions, as this leads to easy handling in terms of ease of removal from the storage containers and their acceptability in terms of health. Low-viscosity mixtures can also be mixed better and thereby lead to improved, more homogeneous end-products.

5

The object of the present invention is to provide organically modified silanes which can be hydrolyzed and polymerized and which are of low-viscosity and flexible without evaporating out of the formulated compositions, and which can thus be processed alone for example to produce dental compositions without requiring the addition of diluting monomers.

10

This object is achieved by hydrolyzable and polymerizable silanes of the general formula I:

15



in which the radicals and indices have the following meaning:

- |    |    |   |   |
|----|----|---|---|
| 20 | B  | = | a mono- to tetravalent, straight-chained or branched organic radical with at least one C=C double bond and 4 to 50 carbon atoms;  |
|    | X  | = | hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy, alkylcarbonyl, alkoxy carbonyl or NR <sup>"</sup> <sub>2</sub> ;   |
|    | R  | = | alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl;   |
| 25 | R' | = | alkylene, alkenylene, arylene, arylenealkylene or alkylenearylene each with 0 to 10 carbon atoms, these radicals being able to be interrupted by oxygen and sulphur atoms or by amino groups; |
|    | R" | = | hydrogen, alkyl or aryl;  |
| 30 | A  | = | C(O)O, OC(O)O, C(O), O, S, C(O)NR <sup>"</sup> , OC(O), NR <sup>"</sup> C(O);   |
|    | U  | = | an inorganically modified organic radical which contains a siloxane, carbosilane or carbosiloxane framework with at least two (siloxane, carbosiloxane) or one (carbosilane) silicon or       |

germanium atom and contains 1 to 15 C atoms as well as up to 5 additional heteroatoms from the group O, S, N;

- a = 1, 2 or 3;  
b = 0, 1 or 2;  
5 a + b = 3;  
c = 1, 2, 3 or 4;  
d = 0 or 1.

10 The silanes according to the invention are of low-viscosity and flexible and do not evaporate out of the compositions formulated with them. They can be processed alone, in mixtures or together with other hydrolyzable, condensable or polymerizable components to produce scratch-resistant coatings, filling, adhesion or sealing compounds, moulded bodies or embedding materials.

15 The silanes according to the invention can be universally used and can be incorporated into an inorganic-organic composite system, i.e. into an inorganic-organic network.

20 The distance between silicon and reactive double bond can be set as desired and the silane can also have several C=C double bonds at its disposal. Furthermore the chain between silicon and reactive double bond contains no groups capable of developing hydrogen bridges.

25 The silanes of formula I can be polymerized via the radicals B and hydrolyzed via the radicals X. An inorganic network with Si-O-Si units can be constructed via the hydrolyzable groups, while the double bonds contained in radical B polymerize accompanied by the construction of an organic network.

30 With regard to formula I and all subsequent formulae, the following definitions of radicals apply quite generally.

The alkyl radicals are for example straight-chained, branched or cyclic radicals with 1 to 20, in particular with 1 to 10 carbon atoms and preferably low alkyl radicals with 1 to 6, particularly preferably with 1 to 4 carbon atoms.

Special examples are methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, s-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl, n-hexyl, cyclohexyl, 2-ethylhexyl, dodecyl and octadecyl.

- 5 The alkenyl radicals are for example straight-chained, branched or cyclic radicals with 2 to 20, preferably with 2 to 10 carbon atoms and preferably low alkenyl radicals with 2 to 6 carbon atoms, such as vinyl, allyl and 2-butenyl.

- Preferred aryl radicals have 6 – 20, particularly preferably 6 – 15 carbon atoms. Preferred acyl radicals have 1 – 15 carbon atoms, preferably 1 – 10  
10 carbon atoms. Preferred arylalkyl and alkylaryl radicals contain 7 – 25, preferably 7 – 15 carbon atoms. Preferred alkylene radicals have 2 – 15, particularly preferably 2 to 10 C atoms. Preferred arylene radicals have 6 – 25, particularly preferably 6 – 15 C atoms. Preferred alkylenearylene radicals have 7 – 25, particularly preferably 7 – 15 C atoms. Preferred alkoxy, acyloxy,  
15 alkylcarbonyl or alkoxycarbonyl radicals have 1 – 15, particularly preferably 1 – 10 C atoms. Preferred alkylamino and dialkylamino radicals have 1 – 15, particularly preferably 1 – 10 C atoms.

- Preferred aryl radicals are phenyl, biphenyl and naphthyl. The alkoxy, acyloxy,  
20 alkylamino, dialkylamino, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl, arylalkyl, alkylaryl, alkylene and alkylene and alkylenearylene radicals preferably derive from the above-named alkyl and aryl radicals. Special examples are methoxy, ethoxy, n- and i-propoxy, n-, i-, s- and t-butoxy, monomethylamino, monoethylamino, dimethylamino, diethylamino, N-ethylanilino, acetyloxy, propionyloxy,  
25 methylcarbonyl, ethylcarbonyl, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, benzyl, 2-phenylethyl and tolyl.

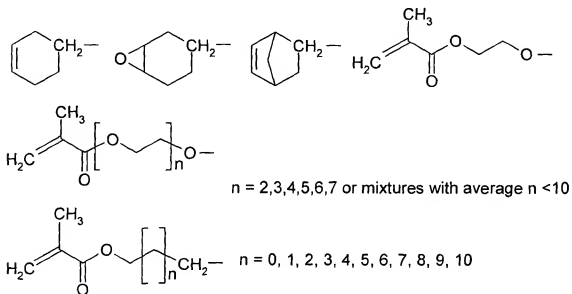
- The named radicals can optionally carry one or more substituents, for example halogen, alkyl, hydroxyalkyl, alkoxy, aryloxy, alkylcarbonyl,  
30 alkoxycarbonyl, furfuryl, tetrahydrofurfuryl, amino, monoalkylamino, dialkylamino, trialkylammonium, amido, hydroxy, formyl, carboxy, mercapto, cyano, isocyanato, nitro, epoxy,  $\text{SO}_3\text{H}$  or  $\text{PO}_4\text{H}_2$ .

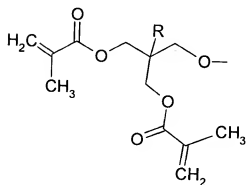
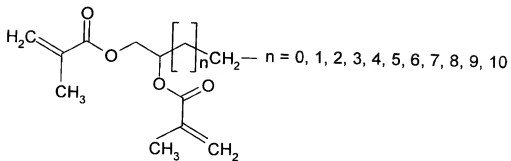
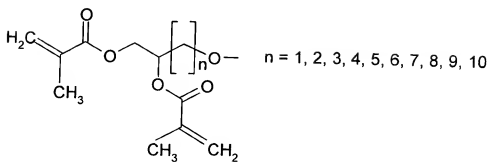
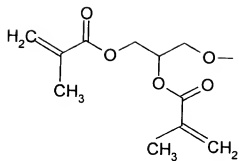
Of the halogens, fluorine, chlorine and bromine and in particular chlorine are preferred.

For  $a = 2$  and  $b = 2$  respectively, the radicals X and R can each have the same or a different meaning.

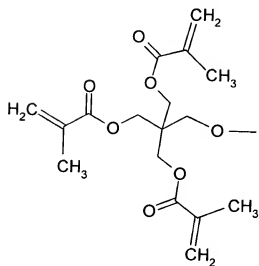
The radical B derives from a mono- to tetravalent, substituted or unsubstituted compound  $B((A)_aR''')$ .  $R'''$  is here an unsaturated organic radical which is suitable for the addition of SiH groups in a hydrosilylation reaction and in the process converts into the radical  $R'$ .  $R'''$  is preferably a vinyl, allyl, butenyl or higher alkenyl radical which preferably has no further substituents at the  $C=C$  double bond. The radical B carries functional groups which are capable of polymer formation. These include in particular acrylate, methacrylate, (jointly called (meth)acrylate in the following), allyl, epoxy, oxetanyl, norbornenyl and vinylcyclopropyl groups.

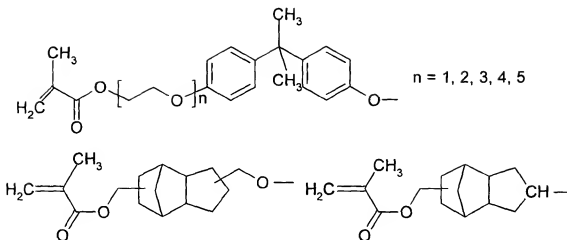
Without limiting the general principle, specific representatives of radical B (in the case of methacrylates the corresponding acrylates are also always meant) are:





R = alkyl, aryl, alkylaryl





The radical B is in each case linked to a group  $-(A)_d-R'$  via its free valencies.

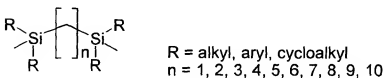
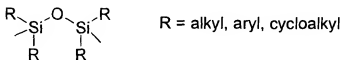
5

The radical U derives from a substituted or unsubstituted compound  $X_nR_bSi-R'-U-H$ . This compound is preferably prepared by hydrosilylation from a linear di- or oligo-hydrido silane  $H-U-H$  and an unsaturated silicon organic compound. Here, linear means the restriction that cyclosiloxanes

- 10 hydridofunctionalized at the ring are not meant.  $\alpha$ - and  $\beta$ - adducts can always occur during the hydrosilylation. According to the invention the resulting mixture of the two is always meant for each hydrosilylation.

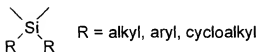
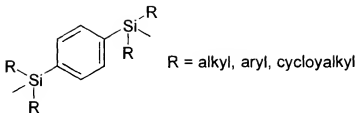
Without limiting the general principle, specific representatives of the radical U

- 15 are:

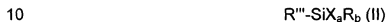


20





- 5 The silanes according to the invention can for example be prepared by subjecting, in a manner known per se, a C=C unsaturated silane of the general formula II:



in which X,R,a,b and a+b are as defined in claim 1 and R''', as previously mentioned, is an unsaturated organic radical which is suitable for the addition of Si-H groups in a hydrosilylation reaction and in the process changes into

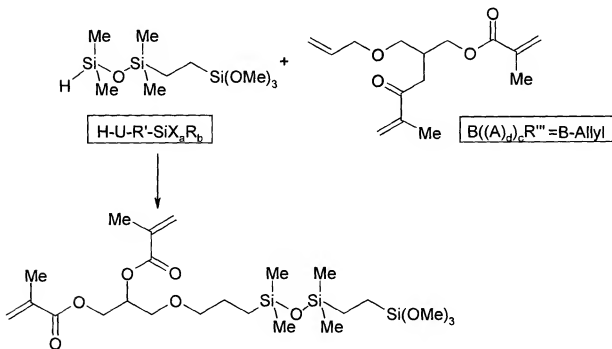
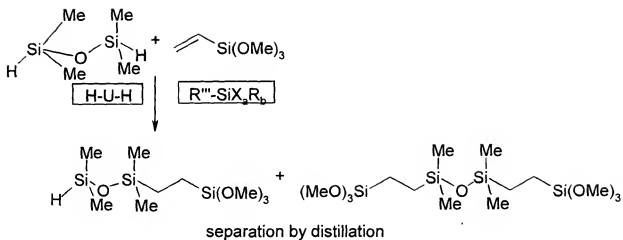
- 15 the radical R' according to the above definition, to an equimolar addition reaction with a compound of the general formula H-U-H, the equimolar addition product being physically separated if necessary. U has the above meaning. The equimolar addition product



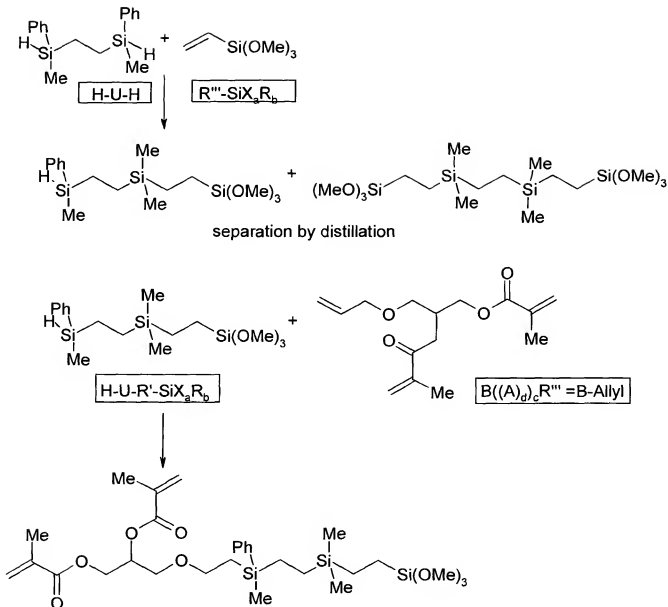
is changed into a derivative according to the invention by subjecting it to a further addition reaction with a compound of the general formula B((A)<sub>d</sub>R''')<sub>c</sub> (IV) in which B,A,d,c and R''' have the meaning given above.

25

In the following, the synthesis principles are explained in more detail using specific reaction equations:



B = see structural formula; X = OMe; U =  $\text{Si}(\text{Me})_2\text{OSi}(\text{Me})_2$ ;  $\text{R}''' = \text{allyl}$ ;  $\text{R}' = (\text{CH}_2)_2$  or  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})$ ; a = 3; b = 0; c = 1; d = 0.

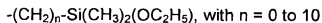


B = see structural formula; X = OMe; U = Si(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(Me)<sub>2</sub>-; R''' = allyl;  
 R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> or CH<sub>2</sub>CH(Me); a = 3; b = 0, c = 1; d = 0.

5

In all these reaction types, a repeated, up to quadruple, addition of the corresponding silanes to compounds B((A)<sub>d</sub>R''')<sub>c</sub>(IV) with c = 2, 3 or 4 is possible.

- 10 Without limiting the general principle, specific examples of radicals -R'-SiX<sub>a</sub>R<sub>b</sub> (formula V) are:



- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OCH}_3)$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$ , with  $n = 0$  to  $10$
- 5 - $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , with  $n = 0$  to  $10$
- 10 - $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OCH}_3)$ , with  $n = 0$  to  $10$
- 15 - $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$ , with  $n = 0$  to  $10$
- 20 - $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , with  $n = 0$  to  $10$
- 25 - $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , with  $n = 0$  to  $10$
- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$ , with  $n = 0$  to  $10$ .

- The silanes according to the invention are stable compounds and can be
- 30 processed either alone or together with other hydrolyzable, condensable and/or polymerizable components to produce silicic acid polycondensates or silicic acid heteropolycondensates, the definitive curing of which takes place by polymerization of the C=C double bonds.

The silanes according to the invention can however also be processed alone or together with other hydrolyzable, condensable and/or polymerizable components to produce polymerisates which can be hardened by subsequent hydrolytic condensation.

5

A large number of silicic acid (hetero)polycondensates which are modified with organic groups, and processes for their preparation (for example starting from hydrolytically condensable organosilanes using the sol-gel process), are known. Such condensates are used, as already mentioned at the start, for the most varied purposes, for example as moulding compounds or as lacquers for coverings. Due to the many different application possibilities of this class of substance there is however also a constant need for modification of the already known condensates, on the one hand to thereby develop new application fields and on the other hand to optimize still further their properties for certain application purposes.

10

15

The silanes according to the invention can be hydrolyzed and condensed in a basic or acid medium without a resulting linking of the C=C double bonds. It is thereby possible to incorporate the silanes according to the invention into an inorganic-organic network by hydrolytic condensation. The silanes according to the invention contain hydrolyzable groups X, for example alkoxy groups, so that an inorganic network (Si-O-Si units) can thus be built up, while the C=C double bonds contained in radical B can be polymerized accompanied by the construction of an organic network. It is thereby possible to replace organically modified, hydrolyzable and condensable silanes in coating, filling, adhesion and sealing compounds, in moulded bodies and embedding materials according to the state of the art by the silanes according to the invention.

20

25

30

In order to construct the inorganic network, the silanes according to the invention are hydrolyzed and polycondensed, optionally with the addition of other cocondensable components. The polycondensation preferably takes place according to the sol-gel process, as described for example in DE-A-2

758 414, DE-A-2 758 415, DE-A-3 011 761, DE-A-3 826 715 and DE-A-3 835 968.

5 In order to construct the organic network, the silanes according to the invention are polymerized and polycondensed optionally with the addition of other copolymerizable components. The polymerization can for example be thermal, redox-induced, covalent-nucleophilic and/or photochemical using methods such as are described for example in DE-A-3 143 820, DE-A-3 826 715 and DE-A-3 835 968.

10 As further polymerizable components, compounds can be added which can be radically and/or ionically polymerized. Radically polymerizable compounds which can be added are for example those with C=C double bonds, such as acrylates, vinyl cyclopropanes or methacrylates, the polymerization taking  
15 place via the C=C double bonds, optionally with the incorporation of the ring. Ionically polymerizable compounds which can be added contain for example ring systems which can be polymerized cationically in ring-opening manner, such as spiroorthoesters, spiroorthocarbonates, bicyclic spiroorthoesters, mono- or oligoepoxides or oxetanes or spirosilanes, such as are known from  
20 DE-C-4 125 201.

However, compounds can also be added which can be both ionically and radically polymerized, such as methacryloyl-spiroorthoesters. These can be radically polymerized via the C=C double bond and cationically accompanied  
25 by ring opening. The preparation of these systems is described for example in Journal f. prakt. Chemie, Vol. 330, No. 2, 1988, pp. 316-318. Furthermore the silanes according to the invention can be used in systems such as are described for example in DE-A-4 405 261.

30 Furthermore it is possible to add other known, silane-bound cyclic systems which can be jointly polymerized. Such systems are for example those which contain epoxides. Such systems are described for example in the preparation of the spirosilanes of DE-C-4 125 201.

The silanes according to the invention represent highly reactive systems which lead to poly(hetero)condensates, which for example during UV irradiation lead within a very short time to mechanically stable coverings or moulded or filling bodies. The silanes according to the invention can be prepared via simple addition reactions and can contain a variable number of reactive groups of different functionality through suitable selection of the starting compounds.

In the presence of two or more C=C double bonds in the radical B the development of a three-dimensional, organic network is possible. The mechanical properties (e.g. flexibility) and the physical-chemical properties (e.g. adsorption, refractive index, adhesion) of the poly(hetero)condensates can be influenced via the distance between the Si atom and the radical B, i.e. via the chain length, and via the presence of further functional groups in this chain. Through the development of an inorganic network, silicon- or glass-like properties of the poly(hetero)condensates can be set according to the type and number of the hydrolyzable groups (e.g. alkoxy groups).

The silanes according to the invention have relatively high molecular weights and consequently a reduced volatility vis-à-vis pure (meth)acrylate monomers, so that the toxic danger during the processing and application is less. During the inorganic and/or organic crosslinking, polysiloxanes with an again reduced volatility form which thus completely remove the toxicity problem of the acrylate components.

If the possible variations of the cocondensable and copolymerizable components are then also taken into account, it becomes clear that, via the silanes according to the invention, silicic acid (hetero)polycondensates are made available which can be adapted in many ways to given application fields and can therefore be used in all fields in which silicic acid (hetero)polycondensates have already been used, but also open up new application possibilities, for example in the field of optics, electronics, medicine, in particular dentistry, optoelectronics and packaging products for foodstuffs.

The silanes according to the invention can be used either as such or in compositions which additionally contain additives suited to the application purpose, for example customary lacquer additives, solvents, fillers, photoinitiators, thermal initiators, flow agents and pigments.

The silanes according to the invention or the compositions containing silanes are suitable for example for the preparation of coating, filling or bulk materials, of adhesives and injection-moulding compounds, of fibres, particles, films, adhesion promoters, impression compounds and embedding materials.

Coatings and moulded bodies from the silanes according to the invention have the advantage that they can be photochemically structured. Special application fields are for example the coating of substrates from metal, plastic, paper, ceramics (by immersion, pouring, painting, spraying, electrostatic spraying, electroimmersion varnishing), use for optical, optoelectric or electronic components, the production of fillers, the production of scratch-resistant, wear-resistant corrosion-protection coatings of moulded bodies, for example by injection moulding, mould casting, pressing, rapid prototyping or extrusion, and the production of composites, for example with fibres, fillers or woven fabrics.

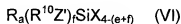
In addition to the silanes of formula I according to the invention further hydrolytically condensable compounds of silicon, boron, aluminium, phosphorous, tin, lead, the transition metals, the lanthanides or the actinides can also be used. These compounds can be used either as such or already in precondensed form for the preparation of the polycondensates. It is preferred if at least 10 mol-%, in particular at least 80 mol-% and specially at least 90 mol-%, based on monomeric compounds, of the starting materials used for the preparation of the silicic acid (hetero)polycondensates are silicon compounds.

It is likewise preferred if at least 5 mol-%, for example 25 to 100 mol-%, in particular 50 to 100 mol-%, and specially 75 to 100 mol-%, of the silicic acid



(hetero)polycondensates, each based on monomeric compounds, are based on one or more of the silanes according to the invention.

- Of the hydrolytically condensable silicon compounds, different from the silanes of general formula I, which can optionally be used, those of the general formula VI are particularly preferred:



- 10 in which the individual radicals R,  $R^{10}$ , X and  $Z'$  are the same or different, the radicals R and X are as defined above and the radicals  $R^{10}$  and  $Z'$  and the indices e and f have the following meaning:

- $R^{10}$  = alkylene or alkenylene, these radicals being able to be interrupted by oxygen or sulphur atoms or -NH groups;

$Z'$  = halogen or an optionally substituted amino, amide, aldehyde, alkylcarbonyl, carboxy, mercapto, cyano, alkoxy, alkoxycarbonyl, sulfonic acid, phosphoric acid, acryloxy, methacryloxy, epoxy or vinyl group;

- 20 e = 0, 1, 2 or 3;

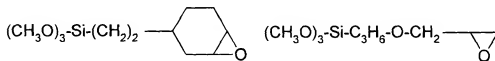
f = 0, 1, 2 or 3, with e + f = 1, 2 or 3.

Such silanes are described for example in DE-C-34 07 087.

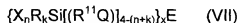
- 25 Special examples for hydrolytically condensable silanes of the general formula VI are:

- $CH_3-Si-Cl_3$ ,  $CH_3-Si-(OC_2H_5)_3$ ,  $C_2H_5-Si-Cl_3$ ,  $C_2H_5-Si-(C_2H_5)_3$ ,  
 $CH_2=CH-Si-(OC_2H_5)_3$ ,  $CH_2=CH-Si(OC_2H_4OCH_3)_3$ ,  $(CH_3)_2-Si-Cl_2$ ,  
 30  $CH_2=CH-Si-(OOCCH_3)_3$ ,  $(CH_3)_2-Si-(OC_2H_5)_2$ ,  $(C_2H_5)_3-Si-Cl$ ,  
 $(C_2H_5)_2-Si-(OC_2H_5)_2$ ,  $(CH_3)_2(CH_2=CH)-Si-Cl_2$ ,  $(CH_3)_3-Si-Cl$ ,  
 $(t-C_4H_9)(CH_3)_2-Si-Cl$ ,  $(CH_3O)_3-Si-C_3H_5-NH-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$ ,  
 $(CH_3O)_3-Si-C_3H_6-SH$ ,  $(CH_3O)_3-Si-C_3H_6-NH-C_2H_4-NH_2$ ,  $(CH_3O)_3-Si-C_3H_6-Cl$ ,

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_5\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2)\text{-Si-Cl}$ ,  
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_5\text{-NH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{CN}$ ,



- 5 Of the hydrolytically condensable silicon compounds, different from the silanes of general formula I, which can optionally also be used, those of the general formula VII are likewise preferred:



10

in which the individual radicals Q, R,  $\text{R}^{11}$  and X are in each case the same or different, R and X have the above, and Q, E,  $\text{R}^{11}$ , n, k, l and x the following meaning:

- 15 Q = O, S, PR', POR', NHC(O)O or NHC(O)NR'', with R'' = hydrogen, alkyl or aryl;  
 E = straight-chained or branched organic radical which derives from a compound E' with at least one (for l = 1 and Q = NHC(O)O or NHC(O)NR'') or at least two C=C double bonds and 5 to 50 carbon atoms, with R'' = hydrogen, alkyl or aryl;  
 20  $\text{R}^{11}$  = alkylene, arylene or alkylenearylene;  
 n = 1, 2 or 3;  
 k = 0, 1 or 2;  
 l = 0 or 1;  
 25 x = an integer, the maximum value of which corresponds to the number of double bonds in the compound E' minus 1 or is the same as the number of double bonds in the compound E', if l = 1 and Q stands for NHC(O)O or NHC(O)NR''.

- 30 Such silanes are described in DE-A-4 011 044 and in EP-A-91 105 355.

The radical E derives from a substituted or unsubstituted compound E' with at least two C=C double bonds, for example vinyl, allyl, acryl, and/or methacrylate groups, and 5 to 50, preferably 6 to 30 carbon atoms. E preferably derives from a substituted or unsubstituted compound E' with two

- 5 or more acrylate or methacrylate groups (such compounds are called (meth)acrylates in the following).

If the compound E' is substituted, the substituents can be selected from among the above-named substituents.

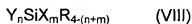
10

The silanes according to the invention need not necessarily be specially isolated for the further processing to poly(hetero)condensates. It is also possible to prepare these silanes in a one-pot process first and then optionally after adding further hydrolyzable compounds hydrolytically condense them.

15

Of the hydrolytically condensable silicon compounds, different from the silanes of general formula I, which can optionally also be used, those of the general formula VIII are likewise particularly preferred:

20



in which the individual radicals X, Y and R are in each case the same or different and X and R have the above, and Y, n and m the following, meaning:

25

Y = a substituent, which contains a substituted or unsubstituted

1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonane radical;

n = 1, 2 or 3;

m = 1, 3 or 3, with n + m 4.

30

These spirosilanes can be hydrolyzed via the radicals X and polymerized via the radicals Y and are described in great detail in DE-C-4 125 201.



10

A

Z

 $R^{20}$ 

15

 $R^{21}$ 

20

A

$$Z$$
 $R^{20}$ 

25

 $R^{21}$ 

30

A

$$Z$$

- 5             $R^{20} =$         alkylene, arylene or alkylenearylene in each case with 1  
to 10 carbon atoms, these radicals each being able to be  
interrupted by oxygen and sulphur atoms or by amino  
groups, and
- $R^{21} =$          $OH;$

or

- 10            $A =$      $O, S, NH$  or  $COO$  for  $d = 0$  and
- $R^{20} =$         alkylene, arylene or alkylenearylene in each case with 1  
to 10 carbon atoms, these radicals being able to be  
interrupted by oxygen and sulphur atoms or by amino  
groups, and
- $R^{21} =$          $OH;$

15

or

- 20            $A =$      $S$  for  $d = 1$  and
- $Z =$          $CO$  and
- $R^{20} =$          $N$  and
- $R^{21} =$          $H;$

- $a =$         1,2 or 3;
- $b =$         0,1 or 2;
- 25            $a+b =$         3;
- $c =$         1,2,3 or 4;
- $d =$         0 or 1.

- 30           The silanes of formula IX can be polymerized via the radicals G and  
hydrolyzed via the radicals X. An inorganic network with  $Si-O-Si$  units can be  
constructed via the hydrolyzable groups, while the double bonds contained in  
the radical G polymerize accompanied by the construction of an organic  
network.

For  $a = 2$  or  $b = 2$  the radicals X and R can in each case have the same or a different meaning.

- Of the optionally used hydrolyzable aluminium compounds, those are particularly preferred which have the general formula  $AlR^0_3$  in which the radicals  $R^0$ , which can be the same or different, are selected from halogen, alkoxy, alkoxycarbonyl and hydroxy. With regard to the more detailed (preferred) definitions of these radicals, reference can be made to the statements in connection with the suitable hydrolyzable silicon compounds.
- 10 The just-named groups can also be replaced completely or partly by chelate ligands (for example acetylacetone or aceto acetic acid ester, acetic acid).

Particularly preferred aluminium compounds are aluminium alkoxides and halides. In this connection the following can be named as specific examples:

- 15  $Al(OCH_3)_3$ ,  $Al(OC_2H_5)_3$ ,  $Al(O-n-C_3H_7)_3$ ,  $Al(O-i-C_3H_7)_3$ ,  $Al(OC_4H_9)_3$ ,  
 $Al(O-i-C_4H_9)_3$ ,  $Al(O-s-C_4H_9)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlCl(OH)_2$ .

- Compounds which are liquid at room temperature such as for example
- 20 aluminium-sec.-butylate and aluminium-isopropylate, are particularly preferred.

- Suitable hydrolyzable titanium or zirconium compounds, which can optionally be used, are those of the general formula  $MX_yR_z$ , in which M stands for Ti or Zr, y is an integer from 1 to 4, in particular 2 to 4, z stands for 0, 1, 2 or 3, preferably for 0, 1 or 2, and X and R are as defined in the case of the general formula I. This also applies to the preferred meanings. It is particularly preferred if y is equal to 4.
- 25

- 30 As in the case of the above Al compounds, complexed Ti or Zr compounds can also be used. Additional preferred complexing agents here are acrylic acid and methacrylic acid.

Specific examples of Zr and Ti compounds are the following:

TiCl<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, Ti(O-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, Ti(2-ethylhexoxy)<sub>4</sub>,  
ZrCl<sub>4</sub>, Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Zr-(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, Zr(O-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, Zr(2-ethylhexoxy)<sub>4</sub>,  
ZrOCl<sub>2</sub>.

5

Further hydrolyzable compounds which can be used for the preparation of the polyheterocondensates are for example boron trihalides and boric acid esters, such as BCl<sub>3</sub>, B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and B(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, stannous tetrahalides and stannous tetraalkoxides, such as SnCl<sub>4</sub> and Sn(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, and vanadyl compounds, such as VOCl<sub>3</sub> and VO(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

10

As already mentioned, the preparation of the poly(hetero)condensates can take place in a manner customary in this field. If silicon compounds are used practically exclusively, the hydrolytic condensation can in most cases take place by adding the necessary water directly to the silicon compounds to be hydrolyzed, which are present either as such or dissolved in a suitable solvent, at room temperature or accompanied by slight cooling (preferably while stirring and in the presence of a hydrolysis and condensation catalyst) and thereupon stirring the resulting mixture for some time (one to several hours).

15

20

In the presence of reactive compounds of Al, Ti or Zr, a step-by-step addition of the water is recommended as a rule. Regardless of the reactivity of the compounds present, the hydrolysis takes place as a rule at temperatures between -20 and 130°C, preferably between 0 and 30°C or the boiling point of the optionally used solvent. As already pointed out, the best method of adding water depends above all on the reactivity of the starting compounds used. Thus, for example, the dissolved starting compounds can be dropped slowly to an excess of water, or water is added in a portion or portionwise to the optionally dissolved starting compounds. It can also be useful not to add the water as such, but to introduce it into the reaction system with the help of hydrous organic or inorganic systems. In many cases, the introduction of the quantity of water into the reaction mixture with the help of moisture-laden absorbents, for example molecular sieves and hydrous organic solvents, for

25

30

example 80% ethanol, has proved particularly suitable. The addition of water can however also take place via a chemical reaction in which water is released in the course of the reaction. Examples of this are esterifications.

- 5 If a solvent is used, consideration is also given, in addition to the low aliphatic alcohols (for example ethanol or i-propanol), to ketones, preferably low dialkylketones, such as acetone or methyl isobutyl ketone, ethers, preferably low dialkylethers such as diethylether or dibuylether, THF, amides, esters, in particular acetic acid ethyl ester, dimethylformamide, amines, in particular triethylamine, and their mixtures.
- 10

If spiroxilanes are used for the preparation of the poly(hetero)condensates then the hydrolysis is preferably carried out in a medium which is basic with regard to the spiroxilanes. This is produced either by a basic solvent, such as

15 for example triethylamine, or by adding basic hydrolysis and condensation catalysts, such as KOH, methylimidazole.

- The starting compounds need not necessarily already all be present at the start of the hydrolysis (polycondensation), but in certain cases it can even
- 20 prove to be advantageous if only some of these compounds are firstly brought into contact with water and the remaining compounds are added later.

- In order to avoid precipitations during hydrolysis and polycondensation as much as possible, in particular when using hydrolyzable compounds different
- 25 from silicon compounds, the addition of water can be carried out in several steps, for example in three steps. In the first step, a tenth to a twentieth of the amount of water required for hydrolysis can for example be added. After brief stirring, a fifth to a tenth of the required amount of water can be added, and after further brief stirring, the remainder can finally be added.

30

The condensation time is geared to the starting components in each case and their proportions, to the optionally used catalyst, to the reaction temperature, etc. In general, the polycondensation takes place under normal pressure, but can also be carried out at increased or reduced pressure.



The thus-obtained poly(hetero)condensate can be processed further either as such or after partial or almost complete removal of the solvent used. In some cases it can prove to be advantageous in the product obtained after the polycondensation to replace the excess water and the formed and optionally additionally used solvent with another solvent, in order to stabilize the poly(hetero)condensate. For this purpose, the reaction mixture can be thickened for example under vacuum at a slightly increased temperature to the point where it can still be taken up problem-free by another solvent.

10

If these poly(hetero)condensates are to be used as lacquers for coating (for example of plastics such as PVC, PC, PMMA, PE, PS of glass, paper, wood, ceramics, metal etc), then customary lacquer additives, such as colouring agents (pigments or dyes), fillers, oxidation inhibitors, flame-protection

15

products, flow agents, UV adsorbers, stabilizers or similar, can optionally also be added to them at the latest before use. Additives to increase conductivity (for example graphite powder, silver powder) also merit a mention in connection with this. In the case of use as moulding compound, the addition of inorganic and/or organic fillers, such as organic and inorganic particles,

20

(glass) fibres, minerals, can in particular be considered.

The final curing of the poly(hetero)condensates takes place after the addition of suitable initiators, and is thermal, redox-induced, covalent-nucleophilic or photochemical, several curing mechanisms also being able to operate in parallel and/or in sequence. In the course of the polymerization, the C=C double bonds are linked and the organic network is constructed. Due to the relatively high molecular weights of the silanes according to the invention, these experience only a slight volume shrinkage during curing.

25

30

It is also possible to add further ionically and/or radically polymerizable components to the poly(hetero)condensate before the final curing, i.e. before polymerization. Radically polymerizable compounds which can be added are for example those with C=C double bonds, such as say acrylates or methacrylates, the polymerization taking place via the C=C double bonds.

lonically polymerizable compounds which can be added contain for example ring systems which can be polymerized cationically in ring-opening manner, such as say spiroorthoesters, spiroorthocarbonates, bicyclic spiroorthoesters, 5 mono- or oligoepoxides or spirosilanes of the general formula VIII. However, compounds can also be added which can be polymerized both cationically and radically, such as for example methacryloyl spiroorthoesters. These can be polymerized radically via the C=C double bond and cationically accompanied by ring opening. These systems are described for example in 10 the Journal f. prakt. Chemie., Volume 330, No. 2, 1988, pp. 316-318 or in the Journal of Polymer Science: Part C, Polymer Letters, Vol. 26, pp. 517-520 (1988).

If the curing of the poly(hetero)condensate takes place photochemically, 15 photoinitiators are added to the latter, thermal initiators in the case of thermal curing, and starter-activator systems in the case of redox-induced curing.

The initiator can be added in normal amounts. Thus, for example, there can be added to a mixture which contains 30 to 50 wt.-% solids (polycondensate), 20 initiators in a quantity of for example 0.5 to 5 wt.-%, in particular from 1 to 3 wt.-%, relative to the mixture.

If, for the preparation of the poly(hetero)condensates, in addition to the silanes according to the invention, further components are used which contain 25 reactive double bonds, such as silanes according to the general formula VII, then a polymerization can likewise take place via these double bonds which can be thermal and/or photochemical and/or covalent-nucleophilic and/or redox-initiated.

30 There can be used as photoinitiators for example those which are commercially available. Examples of these are Irgacure 184 (1-hydroxycyclohexylphenylketone), Irgacure 500 (1-hydroxycyclohexylphenylketone-benzophenone), and other Irgacure-type photoinitiators which can be obtained from Ciba-Geigy: Darocure 1173, 1116,

1398, 1174 and 1020 (obtainable from Merck), benzophenone, 2-chlorothioxanthone, 2-methylthioxanthone, 2-isopropylthioxanthone, benzoin, 4,4'-dimethoxybenzoin etc. If the curing takes place with visible light, such as for example in dentistry, camphorquinone for example can be used as initiator.

Coming into consideration as thermal initiators are in particular organic peroxides in the form of diacylperoxides, peroxydicarbonates, alkylperesters, dialkylperoxides, perketals, ketone peroxides and alkylhydroperoxides.

Specific and preferred examples of thermal initiators are dibenzoyl peroxide, t-butylperbenzoate and azobisisobutyronitrile.

Starter activator systems customary for this purpose can be used, such as for example aromatic amines (for example N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidine) as activators, or dibenzoyl peroxide for example as starters, the curing time being able to be set according to the respective use via their concentration and/or their concentration ratio. Further amines can be found for example in DE-A-4 310 733.

In the case of covalent-nucleophilic curing, compounds with at least one amino group for example are added as initiators. Suitable amines can be found for example in DE-A-4 405 261.

A lacquer (poly(hetero)condensate) provided with an initiator on the basis of the silanes according to the invention can be used for coatings of substrates. Customary coating processes can be used for this coating, for example dipping, flooding, pouring, centrifuging, rolling, spraying, painting, electrostatic spraying and electrocoat-coating. It should also be mentioned here that the lacquer need not necessarily contain solvent. In particular when using starting substances (silanes) with two alkoxy groups at the Si atom, it is also possible to proceed without the addition of solvents.

Before curing, the applied lacquer is preferably left to dry. Afterwards, depending on the type of initiator, it can be cured in a manner known per se

by redox-initiation, thermally or photochemically. Naturally, combinations of curing methods are also possible.

- 5 If the curing of the applied lacquer takes place by irradiation it can prove advantageous to carry out a thermal curing after the radiation curing, in particular to remove solvent which is still present or to incorporate still more reactive groups into the curing.

- 10 Although polymerizable groups are already present in the poly(hetero)condensates on the basis of the silanes according to the invention, it can prove advantageous in certain cases to add still more compounds (preferably of a purely organic nature) with for example unsaturated groups to these condensates before or during their further processing (curing).

- 15 Preferred examples of such compounds are acrylic acid and methacrylic acid as well as compounds derived therefrom, in particular esters of preferably monohydric alcohols (for example  $C_{1-4}$  alkanols), (meth)acrylonitrile, styrene and mixtures of same. In the case of using the poly(hetero)condensates for  
20 the preparation of coating lacquers, such compounds can act simultaneously as solvents and/or diluting agents.

- The preparation of moulded bodies or moulding compounds from poly(hetero)condensates on the basis of silanes according to the invention  
25 can take place with every method customary in this field, for example by injection moulding, mould casting, extrusion. The poly(hetero)condensates based on the silanes according to the invention are also suitable for the preparation of composite materials (for example with glass-fibre reinforcement).

- 30 With the multifunctional silanes according to the invention, starting compounds are available which make possible the preparation of inorganic-organic composite polymers having the most varied properties which can be set within wide ranges, or the modification of existing composite

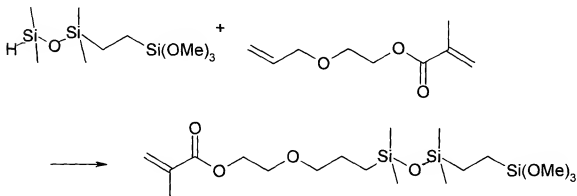
polymers. The use of such materials extends to the most varied purposes and among others to their use as bulk materials, composites, adhesives, casting compounds, coating materials, adhesion promoters, and binders for ceramic particles (ceramic shaping processes), for the preparation or priming of fillers and fibres, grinding wheels, for use in the reaction extruder, etc. For organic polymerization, photochemically, thermally and chemically (2-component, anaerobic, redox etc) induced conversion can be considered. The combination of self-curing with for example photo-induced or thermal curing is likewise possible.

The invention is explained in the following in more detail by examples, without it thereby being limited in any way.

#### Preparation example 1

Preparation of the hydrosilylation product of

1-(trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane with allyloxyethyl methacrylate



1-(trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane was obtained from 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane and vinyltrimethoxysilane according to J.V. Crivello and Daoshen Bi (J. Polym. Sci A 31 (1993) 3121).

14.1 g (0.05 M) 1-(trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane are heated to 100°C in 100 ml dry toluene under inert gas with 5 mg of

polymer-bound Wilkinson catalyst and 8.5 g (0.05 M) of allyloxyethyl methacrylate. After four hours the allyl and SiH absorptions in the  $^1\text{H}$ -NMR spectrum have disappeared. The reaction mixture is left to cool, filtered from the catalyst and the solvent drawn off under reduced pressure.

5

A colourless, low-viscosity oil remains. The yield is 98% of the theoretical value.

#### Preparation Example 2

10      Hydrolysis and condensation of the product from preparation example 1

9.1 g (0.02 mol) of the compound from preparation example 1 are stirred with 1.1 g (0.06 mol) water (added as 0.1 M HCl) in 50 ml acetic ester for 24 hours at 40°C. The reaction mixture is then neutralized with  $\text{NaHCO}_3$  solution, dried and freed of solvent. The condensate is capable of flowing and is obtained in a yield of 96% of the theoretical value.

15

#### Preparation example 3

Co-hydrolysis of the product from example 1 with TMOS

9.1 g (0.02 mol) of the compound from preparation example 1 are reacted with 0.76 g (0.005 mol) tetramethylorthosilicate (TMOS) and agitated in 50 ml acetic ester with 1.4 g (0.08 mol) water (added as 0.1 M HCl) for 36 hours at 36°C. The solution is neutralized using  $\text{NaHCO}_3$  solution, dried and freed of the solvent. The yield of viscose condensate is 95% of the theoretical value.

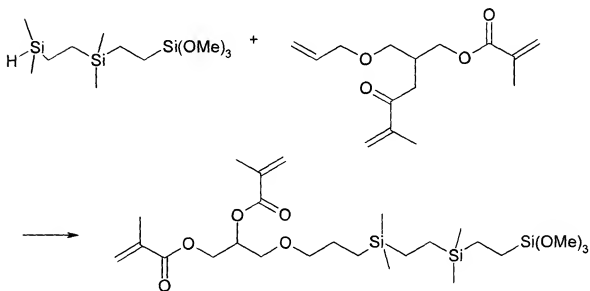
20

25

#### Preparation example 4

Preparation of the hydrosilylation product from  
1-(trimethoxysilylethyl)-1,1,4,4-tetramethyldisilabutane and glycerol  
dimethacrylate-allylether

5



- 10 1-(trimethoxysilylethyl)-1,1,4,4-tetramethyldisilabutane is prepared analogously to 1-(trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane in preparation example 1 from 1,2-bisdimethylsilylethane. A colourless, hydrolysis-labile oil is obtained in a yield of 54% of the theoretical value.
- 15 5.9 g (0.02 M) 1-(trimethoxysilylethyl)-1,1,4,4-tetramethyldisilabutane are dissolved in 100 ml dry toluene and reacted with 5 mg Deloxane Pt catalyst and under reflux with 5.4 g (0.02 M) glycerol dimethacrylate-allylether. After the heat effect has faded, a sample is taken and the SiH vibration at 2160  $\text{cm}^{-1}$  tested by means of IR. When this has disappeared, the reaction mixture
- 20 is filtered off from the catalyst and the solvent distilled off. The adduct is obtained as a colourless, hydrolysis-labile oil in a yield of 94% of the theoretical value.

### Preparation example 5

#### Hydrolysis and condensation of the product from preparation example 4

- 11.3 g (0.02 mol) of the compound from example 4 are agitated with 1.1 g (0.06 mol) water (added as 0.1 M HCl) in 50 ml acetic ester for 24 hours at 40°C. The reaction mixture is then neutralized with NaHCO<sub>3</sub> solution, dried and freed of solvent. The condensate is capable of flowing and is obtained in a yield of 97% of the theoretical value.

10

### Preparation example 6

#### Co-hydrolysis of the product from preparation example 4 with TMOS

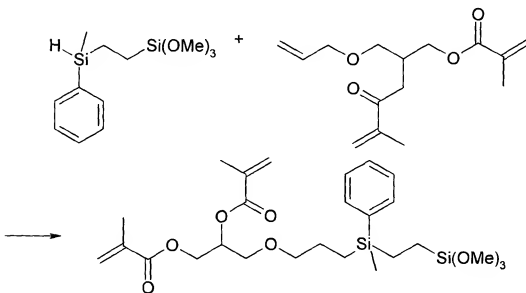
- 11.3 g (0.02 mol) of the compound from example 4 are reacted with 0.8 g (0.005 mol) tetramethylorthosilicate and agitated in 50 ml acetic ester with 1.4 g (0.08 mol) water (added as 0.1 M HCl) for 36 hours at 36°C. The solution is neutralized by means of NaHCO<sub>3</sub> solution, dried and freed of solvent. The yield of viscose condensate is 96% of the theoretical value.

20

### Preparation example 7

#### Preparation of the hydrosilylation product from

1-(trimethoxysilylethyl)-1-methyl-1-phenylsilane and glycerol dimethacrylate-allylether





- 1-(trimethoxysilylethyl)-1-methyl-1-phenylsilane is prepared analogously to 1-(trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane in preparation example 1 from 1-methyl-1-phenylsilane. It is obtained as a colourless, hydrolysis-labile oil in a yield of 69% of the theoretical value.

- 13.5 g (0.05 mol) 1-(trimethoxysilylethyl)-1-methyl-1-phenylsilane are dissolved in 100 ml dry toluene and reacted with 5 mg Deloxane Pt catalyst and under reflux with 13.4 g (0.05 mol) glycerol dimethacrylate-allylether.
- After the heat effect has faded, a sample is taken and the SiH vibration at  $2160\text{ cm}^{-1}$  tested by means of IR. If this has disappeared, the reaction mixture is filtered off from the catalyst and the solvent distilled off. The adduct is obtained as a colourless, hydrolysis-labile oil in a yield of 94% of the theoretical value.

#### Preparation example 8

Hydrolysis and condensation of the product from preparation example 7

- 10.8 g (0.02 mol) of the compound from preparation example 7 are agitated with 1.1 g (0.06 mol) water (added as 0.1 M HCl) in 50 ml acetic ester for 24 hours at  $40^{\circ}\text{C}$ . The reaction mixture is then neutralized with  $\text{NaHCO}_3$  solution, dried and freed of solvent. The condensate is capable of flowing and is obtained in a yield of 97% of the theoretical value.

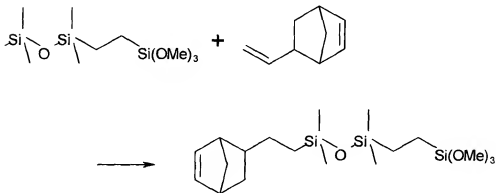
#### Preparation example 9

Co-hydrolysis of the product from preparation example 7 with TMOS

- 10.8 g (0.02 mol) of the compound from preparation example 7 are reacted with 0.8 g (0.005 mol) tetramethylorthosilicate and agitated in 50 ml acetic ester with 1.4 g (0.08 mol) water (added as 0.1 M HCl) for 36 hours at  $36^{\circ}\text{C}$ . The solution is neutralized by means of  $\text{NaHCO}_3$  solution, dried and freed of solvent. The yield of viscose condensate is 96% of the theoretical value.

### Preparation example 10

Preparation of the hydrosilylation product from  
1-(trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane with vinyl norbornene



5

1-(trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane was obtained from 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane and vinyltrimethoxysilane according to J.V. Crivello and Daoshen Bi (J. Polym. Sci A 31 (1993) 3121).

10

14.1 g (0.05 mol) 1-(trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane are heated to 100°C in 100 ml dry toluene under inert gas with 5 mg polymer-bound Wilkinson catalyst and 6.0 g (0.05 mol) vinyl norbornene. After four hours, the vinyl absorptions in the <sup>1</sup>H-NMR spectrum have vanished. The reaction mixture is left to cool, filtered from the catalyst and the solvent drawn off under reduced pressure.

15

A colourless, low-viscosity oil remains. The yield is 98% of the theoretical value.

20

### Preparation example 11

Hydrolysis and condensation of the product from preparation example 10

8.1 g (0.02 mol) of the compound from preparation example 10 are agitated with 1.1 g (0.06 mol) water (added as 0.1 M HCl) in 50 ml acetic ester for 24 hours at 40°C. The reaction mixture is then neutralized with NaHCO<sub>3</sub> solution,

25

dried and freed of solvent. The condensate is capable of flowing and is obtained in a yield of 96% of the theoretical value.

#### Preparation example 12

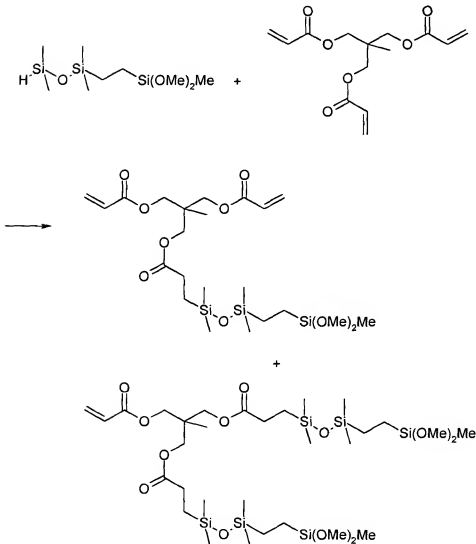
##### 5 Co-hydrolysis of the product from preparation example 10 with TMOS

8.1 g (0.02 mol) of the compound from preparation example 10 are mixed with 0.8 g (0.05 mol) tetramethylorthosilicate and agitated in 50 ml acetic ester with 1.4 g (0.08 mol) water (added as 0.1 M HCl) for 36 hours at 36°C. The solution is neutralized by means of NaHCO<sub>3</sub> solution, dried and freed of solvent. The yield of viscose condensate is 95% of the theoretical value.

### Preparation example 13

Preparation of the hydrosilylation product of  
1-(methyldimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane with  
trimethylolpropanetriacrylate

5



1-(methyldimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane was obtained  
analogously to J.V. Crivello and Daoshen Bi (J. Polym. Sci A 31 (1993) 3121)  
10 from 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane and vinylmethyldimethoxysilane in a yield  
of 67% of the theoretical value.

8.0 g (0.03 mol) 1-(methyldimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane  
are heated to 100°C in 100 ml dry toluene under inert gas with 5 mg  
15 polymer-bound Wilkinson catalyst and 14.4 g (0.05 mol)

trimethylolpropanetriacrylate. After four hours, the vinyl absorptions in the  $^1\text{H}$ -NMR spectrum have vanished. The reaction mixture is left to cool, filtered off from the catalyst and the solvent drawn off under reduced pressure.

- 5 A colourless, low-viscosity oil remains. The yield is 98% of the theoretical value.

#### Preparation example 14

Hydrolysis and condensation of the product from preparation example 13

10

7.5 g (0.01 mol, relative to the dimethoxysilyl content) of the compound from preparation example 13 are agitated with 0.4 g (0.02 mol) water (added as 0.1 M HCl) in 50 ml acetic ester for 24 hours at 40°C. The reaction mixture is then neutralized with  $\text{NaHCO}_3$  solution, dried and freed of solvent. The condensate is capable of flowing and is obtained in a yield of 96% of the theoretical value.

15

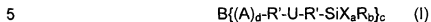
#### Preparation example 15

Co-hydrolysis of the product from preparation example 13 with TMOS

- 20 7.5 g (0.01 mol relative to the dimethoxysilyl content) of the compound from preparation example 13 are mixed with 0.005 mol tetramethylorthosilicate and agitated in 50 ml acetic ester with 0.7 g (0.04 mol) water (added as 0.1 M HCl) for 36 hours at 36°C. The solution is neutralized by means of  $\text{NaHCO}_3$  solution, dried and freed of solvent. The yield of viscose condensate is 95% of the theoretical value.
- 25

# Patent claims

- Hydrolyzable and polymerizable silanes of the general formula I



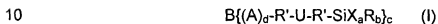
in which the radicals and indices have the following meaning:

- |    |     |   |  |
|----|-----|---|--|
| 10 | B   | = | a mono- to tetravalent, straight-chained or branched organic radical with at least one C=C double bond and 4 to 50 carbon atoms;   |
|    | X   | = | hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl or NR'' <sub>2</sub> ;  |
|    | R   | = | alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl;  |
| 15 | R'  | = | alkylene, alkenylene, arylene, arylenealkylene or alkylenearylene in each case with 0 to 10 carbon atoms, the radicals being able to be interrupted by oxygen and sulphur atoms or by amino groups;  |
|    | R'' | = | hydrogen, alkyl or aryl;   |
| 20 | U   | = | an inorganically modified organic radical which contains a siloxane, carbosilane or carbosiloxane framework with at least two (siloxane, carbosiloxane) or one (carbosilane) silicon or germanium atom and contains 1 to 15 C atoms as well as up to 5 additional heteroatoms from the group |
| 25 |     |   | O, S, N;   |
|    | A   | = | C(O)O, OC(O)O, C(O), O, S, C(O)NR'', OC(O), NR''C(O);  |
|    | a   | = | 1,2 or 3;  |
|    | b   | = | 0,1 or 2;  |
|    | a+b | = | 3;   |
| 30 | c   | = | 1,2,3 or 4;  |
|    | d   | = | 0 or 1.  |

- Silanes according to claim 1, characterized in that in the general formula the radicals and indices have the following meaning:

- B = a mono- to tetravalent, straight-chained or branched organic radical with at least one C=C double bond and 4 to 30 carbon atoms;
- 5 X = hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy, alkylcarbonyl;
- R = alkyl, alkenyl, aryl;
- R' = alkylene, alkenylene, arylene, arylenealkylene or alkylenearylene in each case with 0 to 5 carbon atoms, these radicals being able to be interrupted by oxygen and sulphur atoms or by amino groups;
- 10 A = C(O)O, OC(O)O, C(O), O, OC(O);
- U = an inorganically modified organic radical which contains a siloxane, carbosilane or carbosiloxane framework with at least two (siloxane, carbosiloxane) or one (carbosilane) silicon or germanium atom and contains 1 to 15 C atoms as well as up to 5 additional heteroatoms from the group O, N;
- 15 a = 1,2 or 3;
- 20 b = 0,1 or 2;
- a+b = 3;
- c = 1,2,3 or 4;
- d = 0 or 1.
- 25 3. Process for the preparation of the silanes according to claim 1 or 2, characterized in that a dihydridosilicon compound is reacted in equimolar manner with an alkenyl silane compound which contains hydrolyzable groups, and the residual hydridosilyl group is reacted by renewed hydrosilylation with an at least twice-unsaturated organic compound.
- 30 4. Use of the silanes according to claim 1 or 2 for the preparation of silicic acid polycondensates or of silicic acid heteropolycondensates by hydrolytic condensation of one or more hydrolytically condensable

compounds of silicon and optionally of other elements from the group B, Al, P, Sn, Pb, the transition metals, the lanthanides and the actinides, and/or precondensates derived from the above-named compounds, optionally in the presence of a catalyst and/or a solvent, through the action of water or moisture, characterized in that 5 to 100 mol-% based on monomeric compounds of the hydrolytically condensable compounds are selected from silanes of the general formula I:



in which the radicals and indices are as defined in claim 1.

5. Use according to claim 4, characterized in that compounds which can be radically or ionically polymerized are used, optionally in precondensed form, as further hydrolytically condensable compounds.

6. Use according to claim 4 or 5, characterized in that one or more compounds of the general formula VI are used, optionally in precondensed form, as further hydrolytically condensable compounds of silicon:



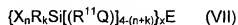
in which the radicals R and X have the meaning given in claim 1 or 2 and the other radicals and indices have the following meaning:

- $R^{10}$  = alkylene or alkenylene, these radicals being able to be interrupted by oxygen or sulphur atoms or -NH groups;
- $Z'$  = halogen or an optionally substituted amino, amide, aldehyde, alkylcarbonyl, carboxy, mercapto, cyano, alkoxy, alkoxycarbonyl, sulfonic acid, phosphoric acid, acryloxy, methacryloxy, epoxy or vinyl group;
- $e$  = 0, 1, 2 or 3;



f = 0, 1, 2 or 3, with e + f = 1, 2 or 3.

7. Use according to one or more of claims 4 to 6, characterized in that one or more compounds of the general formula VII are used, optionally in preconcondensed form, as further hydrolytically condensable compounds of silicon:



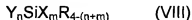
- 10 in which the radicals R and X have the meaning given in claim 1 or 2 and the other radicals and indices have the following meaning:

- Q = O, S, PR', POR', NHC(O)O or NHC(O)NR'', with R'' = hydrogen, alkyl or aryl;
- 15 E = straight-chained or branched organic radical which derives from a compound E' with at least one (for I = 1 and Q = NHC(O)O or NHC(O)NR'') or at least two C=C double bonds respectively and 5 to 50 carbon atoms, with R'' = hydrogen, alkyl or aryl;
- 20 R<sup>11</sup> = alkylene, arylene or alkylenearylene;
- n = 1, 2 or 3;
- k = 0, 1 or 2;
- l = 0 or 1;
- x = an integer, the maximum value of which corresponds to the number of double bonds in the compound E' minus 1 or is equal to the number of double bonds in the compound E', if I = 1 and Q stands for NHC(O)O or NHC(O)NR''.
- 25

- 30 8. Use according to claim 7, characterized in that a compound of the general formula VII is used in which the radical E derives from a substituted or unsubstituted compound E' with two or more acrylate and/or methacrylate groups.

9. Use according to one of claims 4 to 8, characterized in that one or more compounds of the general formula VIII are used, optionally in precondensed form, as further hydrolytically condensable compounds of silicon:

5



in which the radicals X and R have the meaning given in claim 1 or 2 and the other radicals and indices have the following meaning:

10

- Y = a substituent which contains a substituted or unsubstituted 1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonane radical;  
n = 1,2 or 3;  
m = 1,2 or 3, with  $n + m \leq 4$ .

15

10. Use according to one of claims 4 to 9, characterized in that one or more aluminium, titanium or zirconium compounds, soluble in the reaction medium, of the formula:

20



are used, optionally in precondensed form, as further hydrolytically condensable component, in which M stands for titanium or zirconium, the radicals R,  $R^0$  and X are the same or different,  $R^0$  represents halogen, hydroxy, alkoxy or acyloxy, y is an integer from 1 to 4, in particular 2 to 4, z stands for 0, 1, 2 or 3, preferably 0, 1 or 2 and X and R are as defined in claim 1 or 2.

25

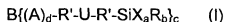
11. Use according to one or more of claims 4 to 10, characterized in that one or more initiators are added to the polycondensate, and the polycondensate cures thermally, photochemically, in covalent-nucleophilic manner or by redox-induction.

30

12. Use according to one or more of claims 4 to 10, characterized in that one or more radically and/or ionically polymerizable components are added to the polycondensate before polymerization.

5 13. Use of the silanes according to claim 1 for the preparation of polymerisates by radical polymerization of compounds containing one or more C=C double bonds and optionally of other radically polymerizable compounds and optionally by ionic polymerization of one or more ionically polymerizable compounds, by the action of heat  
10 and/or electromagnetic radiation and/or redox-induction and/or in covalent-nucleophilic manner, optionally in the presence of one or more initiators and/or of a solvent, characterized in that 5 to 100 mol-% based on monomeric compounds are selected from silanes of formula I:

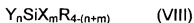
15



in which the radicals and indices are as defined in claim 1 or 2.

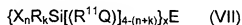
20 14. Use according to claim 13, characterized in that one or more silanes of the general formula VIII are used as cationically polymerizable compounds:

25



in which the radicals and indices are as defined in claim 9.

15. Use according to claim 14, characterized in that one or more compounds of the general formula VII are used as further radically  
30 polymerizable compounds:



in which the radicals and indices are as defined in claim 7.

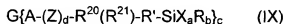
16. Use according to one or more of claims 13 to 15, characterized in that the polymerisate is hydrolytically condensed, optionally in the presence of further, hydrolytically condensable compounds of silicon and optionally of other elements from the group B, Al, Sn, Pb, the transition metals, the lanthanides and the actinides, and/or precondensates derived from the above-named compounds, by the action of water or moisture, optionally in the presence of a catalyst and/or a solvent.
- 10 17. Use according to claim 16, characterized in that one or more compounds of the general formula VI are used, optionally in precondensed form, as further condensable compounds of silicon:



15

in which the radicals and indices are as defined in claim 6.

18. Use according to one of claims 4 to 12, characterized in that one or more compounds of the general formula IX are used, optionally in precondensed form, as further condensable compounds of silicon:
- 20

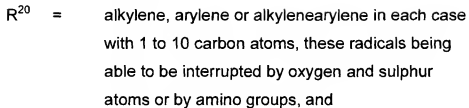
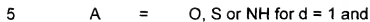


25 in which the radicals X, R and R' have the meaning given in claim 1 or 2 and the other radicals and indices have the following meaning:

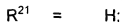
- G = a straight-chained or branched organic radical with at least one C=C double bond and 4 to 50 carbon atoms;
- A = O, S or NH for d = 1 and
- 30 Z = CO and
- R<sup>20</sup> = alkylene, arylene or alkylenearylene in each case with 1 to 10 carbon atoms, these radicals being able to be interrupted by oxygen and sulphur atoms or by amino groups, and



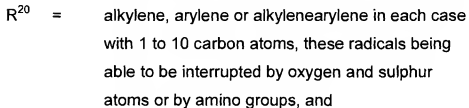
or



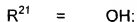
10



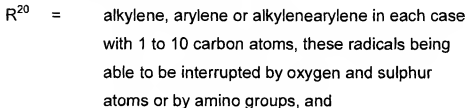
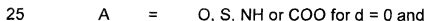
or



20



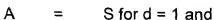
or



30



or



Z = CO and

R<sup>20</sup> = N and

R<sup>21</sup> = H;

- 5      a      =      1,2 or 3;  
      b      =      0,1 or 2;  
      a+b    =      3;  
      c      =      1,2,3 or 4;  
      d      =      0 or 1.

10

19. Use of the silanes according to claim 1 or 2 in the dental field for the preparation of filling materials, cements, temporary crown and bridge materials, facing materials, lacquers, sealers, adhesion promoters, primers and bondings.

Abstract

Hydrolyzable and polymerizable silanes with low viscosity and their use

- 5 The invention relates to hydrolyzable and polymerizable, low-viscosity and flexible silanes of the general formula I



- 10 in which the radicals and indices have the following meaning:

- |      |   |   |
|------|---|---|
| B    | = | a mono- to tetravalent, straight-chained or branched organic radical with at least one C=C double bond and 4 to 50 carbon atoms;  |
| 15 X | = | hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy, alkylcarbonyl; alkoxycarbonyl or NR'' <sub>2</sub> ,   |
| R    | = | alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl;   |
| R'   | = | alkylene, alkenylene, arylene, arylenealkylene or   |
| 20   |   | alkylenearylene in each case with 0 to 10 carbon atoms, these radicals being able to be interrupted by oxygen and sulphur atoms or by amino groups;                                       |
| R''  | = | hydrogen, alkyl or aryl;  |
| U    | = | an inorganically modified organic radical which contains a  |
| 25   |   | siloxane, carbosilane or carbosiloxane framework with at least two (siloxane, carbosiloxane) or one (carbosilane) silicon or germanium atom and contains 1 to 15 C atoms as well as up to |
|      |   | 5 additional heteroatoms from the group O, S, N;  |
| A    | = | C(O)O, OC(O)O, C(O), O, S, C(O)NR'', OC(O), NR''C(O);   |
| a    | = | 1,2 or 3;   |
| 30 b | = | 0,1 or 2;   |
| a+b  | = | 3;  |
| c    | = | 1,2,3 or 4;   |
| d    | = | 0 or 1.   |

- In spite of their low viscosity and their flexibility the silanes do not evaporate out of the compositions formulated with them, and they are suitable alone or together with other components for the preparation of scratch-resistant coatings, filling, adhesion or sealing compounds, moulded bodies or embedding materials.
- 5



Patent claims

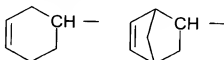
1. Hydrolyzable and polymerizable silanes of the general formula I

5

B-R'-U-D (I)

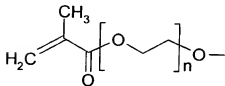
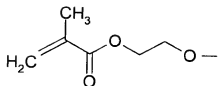
in which the radicals have the following meaning:

B = vinylcyclopropyl,



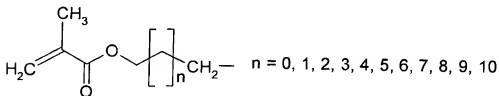
10

or methacrylate radicals (including the corresponding acrylate radicals) from the following group:

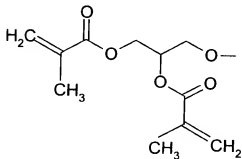


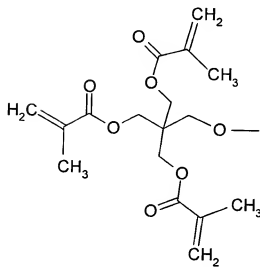
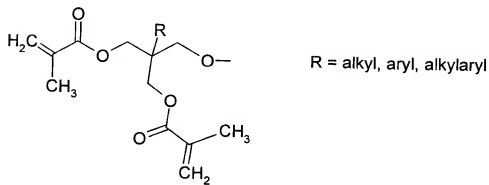
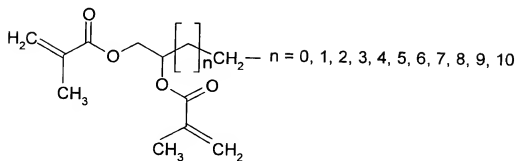
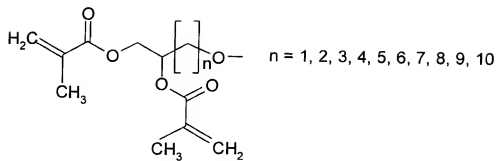
n=2,3,4,5,6,7, or mixtures with average n<10

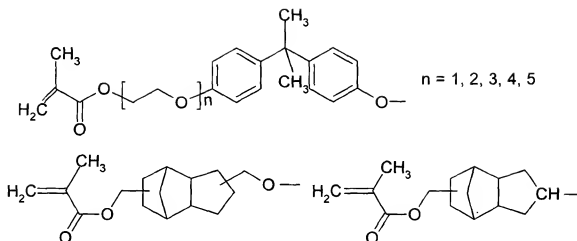
15



n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

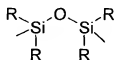






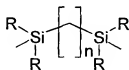
5  $\text{R}' =$  alkylene, alkenylene, arylene, arylenealkylene or alkylenearylene in each case with 0 to 10 carbon atoms, the radicals being able to be interrupted by oxygen and sulphur atoms or by amino groups;

$\text{U} =$



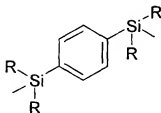
$\text{R} =$  alkyl, aryl, cycloalkyl

10



$\text{R} =$  alkyl, aryl, cycloalkyl

$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$



$\text{R} =$  alkyl, aryl, cycloalkyl

15



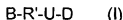
$\text{R} =$  alkyl, aryl, cycloalkyl

- D =  $-(CH_2)_n-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(OCH_3)_3$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(C_2H_5)_2(OCH_3)$ , with  $n = 0$  to 10  
5  $-(CH_2)_n-Si(C_2H_5)(OCH_3)_2$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)_3$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(CH_3)_2(OCH_3)$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(CH_3)(OCH_3)_2$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$ , with  $n = 0$  to 10  
10  $-(CH_2)_n-Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(CH_3)(C_2H_5)(OCH_3)$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(CH_3)(C_2H_5)(OC_2H_5)$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(CH_3)(OC_2H_5)(OCH_3)$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(C_2H_5)(OC_2H_5)(OCH_3)$ , with  $n = 0$  to 10  
15  $-(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)_2(OCH_3)$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)(OCH_3)_2$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(CH_3)(OC(CH_3)=CH_2)_2$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(C_2H_5)(OC(CH_3)=CH_2)_2$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(CH_3)_2(OC(CH_3)=CH_2)$ , with  $n = 0$  to 10  
20  $-(CH_2)_n-Si(C_2H_5)_2(OC(CH_3)=CH_2)$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)(OC(CH_3)=CH_2)_2$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)(OC(CH_3)=CH_2)_2$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)_2(OC(CH_3)=CH_2)$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)_2(OC(CH_3)=CH_2)$ , with  $n = 0$  to 10  
25  $-(CH_2)_n-Si(C_6H_5)(OC_2H_5)_3$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(C_6H_5)(OCH_3)_2$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(C_6H_5)(OCH_3)(OC_2H_5)$ , with  $n = 0$  to 10  
 $-(CH_2)_n-Si(C_6H_5)(OC(CH_3)=CH_2)_2$ , with  $n = 0$  to 10.
- 30 2. Silanes according to claim 1, characterized in that, in the general formula, the radical R' has the following meaning:

R' = alkylene, alkenylene, arylene, arylenealkylene or  
alkylenearylene in each case with 0 to 5 carbon atoms,  
these radicals being able to be interrupted by oxygen and  
sulphur atoms or by amino groups.

5

3. Process for the preparation of the silanes according to claim 1 or 2,  
characterized in that a dihydridosilicon compound is reacted in  
equimolar manner with an alkenyl silane compound which contains  
hydrolyzable groups, and the residual hydridosilyl group is reacted by  
10 renewed hydrosilylation with an at least twice-unsaturated organic  
compound.
4. Use of the silanes according to claim 1 or 2 for the preparation of silicic  
acid polycondensates or of silicic acid heteropolycondensates by  
15 hydrolytic condensation of one or more hydrolytically condensable  
compounds of silicon and optionally other elements from the group B,  
Al, P, Sn, Pb, the transition metals, the lanthanides and the actinides,  
and/or precondensates derived from the above-named compounds,  
optionally in the presence of a catalyst and/or a solvent, by the action  
20 of water or moisture, characterized in that 5 to 100 mol-% based on  
monomeric compounds of the hydrolytically condensable compounds  
are selected from silanes of the general formula I:



25

in which the radicals are as defined in claim 1.

5. Use according to claim 4, characterized in that compounds which can  
be radically or ionically polymerized are used, optionally in  
30 precondensed form, as further hydrolytically condensable compounds.
6. Use according to claim 4 or 5, characterized in that one or more  
compounds of the general formula VI are used, optionally in

precondensed form, as further hydrolytically condensable compounds of silicon:



5

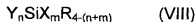
in which the radicals and indices have the following meaning:

- X = hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl or  $NR''_2$ ;
- 10 R = alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl;
- R'' = hydrogen, alkyl or aryl;
- R<sup>10</sup> = alkylene or alkenylene, these radicals being able to be interrupted by oxygen or sulphur atoms or -NH groups;
- 15 Z' = halogen or an optionally substituted amino, amide, aldehyde, alkylcarbonyl, carboxy, mercapto, cyano, alkoxy, alkoxycarbonyl, sulfonic acid, phosphoric acid, acryloxy, methacryloxy, epoxy or vinyl group;
- e = 0, 1, 2 or 3;
- f = 0, 1, 2 or 3, with e + f = 1, 2 or 3.

20

7. Use according to one of claims 4 to 6, characterized in that one or more compounds of the general formula VIII are used, optionally in precondensed form, as further hydrolytically condensable compounds of silicon:

25



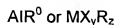
in which the radicals X and R have the meaning given in claim 6 and the other radicals and indices have the following meaning:

30

- Y = a substituent which contains a substituted or unsubstituted 1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonane radical;
- n = 1, 2 or 3;

$m = 1, 2 \text{ or } 3, \text{ with } n + m = 4.$

8. Use according to one of claims 4 to 7, characterized in that one or more aluminium, titanium or zirconium compounds, soluble in the reaction medium, of the formula:



- are used, optionally in precondensed form, as further hydrolytically condensable components, in which M stands for titanium or zirconium, the radicals R, R<sup>0</sup> and X are the same or different, R<sup>0</sup> represents halogen, hydroxy, alkoxy or acyloxy, y is an integer from 1 to 4, in particular 2 to 4, z stands for 0, 1, 2 or 3, preferably for 0, 1 or 2 and X and R are as defined in claim 6.

15

9. Use according to one or more of claims 4 to 8, characterized in that one or more initiators are added to the polycondensate, and the polycondensate cures thermally, photochemically, in covalent-nucleophilic manner or by redox-induction.

20

10. Use according to one or more of claims 4 to 8, characterized in that one or more radically and/or ionically polymerizable components are added to the polycondensate before polymerization.

25

11. Use of the silanes according to claim 1 for the preparation of polymerisates by radical polymerization of compounds containing one or more C=C double bonds and optionally other radically polymerizable compounds and optionally by ionic polymerization of one or more ionically polymerizable compounds, by the action of heat and/or electromagnetic radiation and/or by redox-induction and/or in covalent-nucleophilic manner, optionally in the presence of one or more initiators and/or a solvent, characterized in that 5 to 100 mol-%

30

based on monomeric compounds are selected from silanes of formula I:



5

in which the radicals are as defined in claim 1 or 2.

12. Use according to claim 11, characterized in that one or more silanes of the general formula VIII are used as cationically polymerizable compounds:

10



in which the radicals and indices are as defined in claim 7.

15

13. Use according to one or more of claims 11 to 12, characterized in that the polymerisate is hydrolytically condensed, optionally in the presence of further, hydrolytically condensable compounds of silicon and optionally other elements from the group B, Al, Sn, Pb, the transition metals, the lanthanides and the actinides, and/or precondensates derived from the above-named compounds by the action of water or moisture, optionally in the presence of a catalyst and/or a solvent.

20

14. Use according to claim 13, characterized in that one or more compounds of the general formula VI are used, optionally in precondensed form, as further condensable compounds of silicon:

25

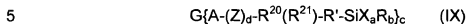


in which the radicals and indices are as defined in claim 6.

30



15. Use according to one of claims 4 to 10, characterized in that one or more compounds of the general formula IX are used, optionally in precondensed form, as further condensable compounds of silicon:



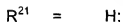
in which the radicals and indices have the following meaning:

- 10  $X =$  hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy,  
alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl or  $NR''_2$ ;
- $R =$  alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl;
- $R' =$  alkylene, alkenylene, arylene, arylenealkylene or  
15 alkylenearylene in each case with 0 to 10 carbon atoms,  
these radicals being able to be interrupted by oxygen and  
sulphur atoms or by amino groups;
- $R'' =$  hydrogen, alkyl or aryl;
- $G =$  a straight-chained or branched organic radical with at  
least one C=C double bond and 4 to 50 carbon atoms;
- 20  $A =$  O, S or NH for  $d = 1$  and
- $Z =$  CO and
- $R^{20} =$  alkylene, arylene or alkylenearylene in each case  
with 1 to 10 carbon atoms, these radicals being  
able to be interrupted by oxygen and sulphur  
atoms or by amino groups, and
- 25  $R^{21} =$  COOH;

or

- 30  $A =$  O, S or NH for  $d = 1$  and
- $Z =$  CO and
- $R^{20} =$  alkylene, arylene or alkylenearylene in each case  
with 1 to 10 carbon atoms, these radicals being

able to be interrupted by oxygen and sulphur  
atoms or by amino groups, and



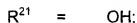
5 or

A = O, S, NH or COO for d = 1 and

Z = CHR, with R equal to H, alkyl, aryl or alkylaryl, and

$R^{20}$  = alkylene, arylene or alkylenearylene in each case

10 with 1 to 10 carbon atoms, these radicals being  
able to be interrupted by oxygen and sulphur  
atoms or by amino groups, and

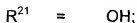


15 or

A = O, S, NH or COO for d = 0 and

$R^{20}$  = alkylene, arylene or alkylenearylene in each case

20 with 1 to 10 carbon atoms, these radicals being  
able to be interrupted by oxygen and sulphur  
atoms or by amino groups, and



or

25

A = S for d = 1 and

Z = CO and

$R^{20}$  = N and

$R^{21}$  = H;

30

a = 1,2 or 3;

b = 0,1 or 2;

a+b = 3;

c = 1,2,3 or 4;

d = 0 or 1.

16. Use of the silanes according to claim 1 or 2 in the dental field for the  
5 preparation of filling materials, cements, temporary crown and bridge  
materials, facing materials, lacquers, sealers, adhesion promoters,  
primers and bondings.

## Amended claims

{received at the International Bureau on 20<sup>th</sup> December 2000 (20.12.00);  
original claims 1 to 19 replaced by new claims 1-17 (9 pages [14 pages of  
English])}

5

1. Use of silanes for the preparation of silicic acid polycondensates or  
silicic acid heteropolycondensates by hydrolytic condensation of one or  
more hydrolytically condensable compounds of silicon and optionally  
other elements from the group B, Al, P, Sn, Pb, the transition metals,  
the lanthanides and the actinides and/or precondensates derived from  
the above-named compounds, optionally in the presence of a catalyst  
and/or a solvent, by the action of water or moisture, characterized in  
that 5 to 100 % mol-% based on monomeric compounds of the  
hydrolytically condensable compounds are selected from silanes of the  
general formula I:



in which the radicals and indices have the following meaning:

20

- B = a mono- to tetravalent, straight-chained or branched  
organic radical with at least one C=C double bond and 4  
to 50 carbon atoms;
- X = hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy,  
alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl or NR''<sub>2</sub>;
- R = alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl;
- R' = alkylene, alkenylene, arylene, arylenealkylene or  
alkylenearylene in each case with 0 to 10 carbon atoms,  
these radicals being able to be interrupted by oxygen and  
sulphur atoms or by amino groups;
- R'' = hydrogen, alkyl or aryl;
- U = an inorganically modified organic radical which contains a  
siloxane, carbosilane or carbosiloxane framework with at

30

- least two (siloxane, carbosiloxane) or one (carbosilane) silicon or germanium atom and contains 1 to 15 C atoms as well as up to 5 additional heteroatoms from the group O, S, N;
- 5        A     =    C(O)O, OC(O)O, C(O), O, S, C(O)NR", OC(O), NR"C(O);  
          a     =    1,2 or 3;  
          b     =    0,1 or 2;  
          a+b   =    3;  
          c     =    1,2,3 or 4;  
 10       d     =    0 or 1.

2. Use according to claim 1, characterized in that in the general formula the radicals and indices have the following meaning:

- 15        B     =    a mono- to tetravalent, straight-chained or branched organic radical with at least one C=C double bond and 4 to 30 carbon atoms;
- X     =    hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy, alkylcarbonyl;
- 20        R     =    alkyl, alkenyl, aryl;  
          R'    =    alkylene, alkenylene, arylene, arylenealkylene or alkylenearylene in each case with 0 to 5 carbon atoms, these radicals being able to be interrupted by oxygen and sulphur atoms or by amino groups;
- 25        A     =    C(O)O, OC(O)O, C(O), O, OC(O);  
          U     =    an inorganically modified organic radical which contains a siloxane, carbosilane or carbosiloxane framework with at least two (siloxane, carbosiloxane) or one (carbosilane) silicon or germanium atom and contains 1 to 15 C atoms as well as up to 5 additional heteroatoms from the group O, N;
- 30        a     =    1,2 or 3;  
          b     =    0,1 or 2;

$$\begin{aligned} a+b &= 3; \\ c &= 1,2,3 \text{ or } 4; \\ d &= 0 \text{ or } 1. \end{aligned}$$

- 5     3.     Use according to claim 1 or 2, characterized in that compounds which can be radically or ionically polymerized are used, optionally in precondensed form, as further hydrolytically condensable compounds.
4.     Use according to claim 1 to 3 characterized in that one or more
- 10     compounds of the general formula VI are used, optionally in precondensed form, as further hydrolytically condensable compounds of silicon:

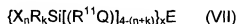


15

in which the radicals R and X have the meaning given in claim 1 or 2 and the other radicals and indices have the following meaning:

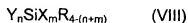
- 20      $R^{10}$      =     alkylene or alkenylene, these radicals being able to be interrupted by oxygen or sulphur atoms or -NH groups;
- $Z'$      =     halogen or an optionally substituted amino, amide, aldehyde, alkylcarbonyl, carboxy, mercapto, cyano, alkoxy, alkoxycarbonyl, sulfonic acid, phosphoric acid, acryloxy, methacryloxy, epoxy or vinyl group;
- 25     e        =     0, 1, 2 or 3;
- f        =     0, 1, 2 or 3, with  $e + f = 1, 2$  or 3.

5.     Use according to one or more of claims 1 to 4, characterized in that one or more compounds of the general formula VII are used, optionally
- 30     in precondensed form, as further hydrolytically condensable compounds of silicon:



in which the radicals R and X have the meaning given in claim 1 or 2 and the other radicals and indices have the following meaning:

- 5        Q     =     O, S, PR', POR', NHC(O)O or NHC(O)NR", with R" =  
hydrogen, alkyl or aryl;
- E     =     straight-chained or branched organic radical which  
derives from a compound E' with at least one (for l = 1  
and Q = NHC(O)O or NHC(O)NR") or at least two C=C  
10       double bonds respectively and 5 to 50 carbon atoms, with  
R" = hydrogen, alkyl or aryl;
- R<sup>11</sup>   =     alkylene, arylene or alkylenearylene;
- n     =     1,2 or 3;
- k     =     0,1 or 2;
- 15       l     =     0 or 1;
- x     =     an integer, the maximum value of which corresponds to  
the number of double bonds in the compound E' minus 1  
or is equal to the number of double bonds in the  
compound E', if l = 1 and Q stands for NHC(O)O or  
20       NHC(O)NR".
6.       Use according to claim 5, characterized in that a compound of the  
general formula VII is used in which the radical E derives from a  
substituted or unsubstituted compound E' with two or more acrylate  
25       and/or methacrylate groups.
7.       Use according to one of claims 1 to 6, characterized in that one or  
more compounds of the general formula VIII are used, optionally in  
precondensed form, as further hydrolytically condensable compounds  
30       of silicon:



in which the radicals X and R have the meaning given in claim 1 or 2 and the other radicals and indices have the following meaning:

- 5           Y       =     a substituent which contains a substituted or  
                      unsubstituted 1,4,6-trioxaspiro-[4,4]-nonane radical;  
n       =     1,2 or 3;  
m       =     1,2 or 3, with n + m 4.

8.       Use according to one of claims 1 to 7, characterized in that one or  
10       more aluminium, titanium or zirconium compounds, soluble in the  
          reaction medium, of the formula:



- 15       are used, optionally in precondensed form, as further hydrolytically  
          condensable component in which M stands for titanium or zirconium,  
          the radicals R, R<sup>0</sup> and X are the same or different, R<sup>0</sup> represents  
          halogen, hydroxy, alkoxy or acyloxy, y is an integer from 1 to 4, in  
          particular 2 to 4, z stands for 0, 1, 2 or 3, preferably 0, 1 or 2 and X and  
20       R are as defined in claim 1 or 2.

9.       Use according to one or more of claims 1 to 8, characterized in that  
          one or more initiators are added to the polycondensate, and the  
          polycondensate cures thermally, photochemically, in  
25       covalent-nucleophilic manner or by redox-induction.

10.      Use according to one or more of claims 1 to 8, characterized in that  
          one or more radically and/or ionically polymerizable components are  
          added to the polycondensate before polymerization.

30

11.      Use of the silanes for the preparation of polymerisates by radical  
          polymerization of compounds containing one or more C=C double  
          bonds and optionally other radically polymerizable compounds and



optionally by ionic polymerization of one or more ionically polymerizable compounds, by the action of heat and/or electromagnetic radiation and/or redox-induction and/or in covalent-nucleophilic manner, optionally in the presence of one or more initiators and/or a solvent, characterized in that 5 to 100 mol-% based on monomeric compounds are selected from silanes of formula I:



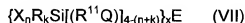
in which the radicals and indices are as defined in claim 1 or 2.

12. Use according to claim 11, characterized in that one or more silanes of the general formula VIII are used as cationically polymerizable compounds:



in which the radicals and indices are as defined in claim 7.

13. Use according to claim 12, characterized in that one or more compounds of the general formula VII are used as further radically polymerizable compounds:



in which the radicals and indices are as defined in claim 5.

14. Use according to one or more of claims 11 to 13, characterized in that the polymerisate is hydrolytically condensed, optionally in the presence of further, hydrolytically condensable compounds of silicon and optionally other elements from the group B, Al, Sn, Pb, the transition metals, the lanthanides and the actinides, and/or precondensates

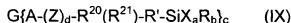
derived from the above-named compounds, by the action of water or moisture, optionally in the presence of a catalyst and/or a solvent.

15. Use according to claim 14, characterized in that one or more compounds of the general formula VI are used, optionally in precondensed form, as further condensable compounds of silicon:



in which the radicals and indices are as defined in claim 4.

16. Use according to one of claims 1 to 10, characterized in that one or more compounds of the general formula IX are used, optionally in precondensed form, as further condensable compounds of silicon:



in which the radicals X, R and R' have the meaning given in claim 1 or 2 and the other radicals and indices have the following meaning:

G = a straight-chained or branched organic radical with at least one C=C double bond and 4 to 50 carbon atoms;

A = O, S or NH for d = 1 and

Z = CO and

R<sup>20</sup> = alkylene, arylene or alkylenearylene in each case with 1 to 10 carbon atoms, these radicals being able to be interrupted by oxygen and sulphur atoms or by amino groups, and

R<sup>21</sup> = COOH;

or

A = O, S or NH for d = 1 and

- 5                   Z       =    CO and  
                  R<sup>20</sup>   =    alkylene, arylene or alkylenearylene in each case  
                              with 1 to 10 carbon atoms, these radicals being  
                              able to be interrupted by oxygen and sulphur  
                              atoms or by amino groups, and  
                  R<sup>21</sup>   =    H;

or

- 10               A       =    O, S, NH or COO for d = 1 and  
                  Z       =    CHR, with R equal to H, alkyl, aryl or alkylaryl, and  
                  R<sup>20</sup>   =    alkylene, arylene or alkylenearylene in each case  
                              with 1 to 10 carbon atoms, these radicals being  
                              able to be interrupted by oxygen and sulphur  
15                   atoms or by amino groups, and  
                  R<sup>21</sup>   =    OH;

or

- 20               A       =    O, S, NH or COO for d = 0 and  
                  R<sup>20</sup>   =    alkylene, arylene or alkylenearylene in each case  
                              with 1 to 10 carbon atoms, these radicals being  
                              able to be interrupted by oxygen and sulphur  
25                   atoms or by amino groups, and  
                  R<sup>21</sup>   =    OH;

or

- 30               A       =    S for d = 1 and  
                  Z       =    CO and  
                  R<sup>20</sup>   =    N and  
                  R<sup>21</sup>   =    H;

- a = 1,2 or 3;  
b = 0,1 or 2;  
a+b = 3;  
c = 1,2,3 or 4;  
5 d = 0 or 1.

17. Use of the condensates and polymerisates prepared during the use according to claims 1 to 16 in the dental field for the preparation of filling materials, cements, temporary crown and bridge materials, facing  
10 materials, lacquers, sealers, adhesion promoters, primers and bondings.

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REG'D 28 AUG 2000

WIPO

PCT

1/2

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

EP00/06639

**Aktenzeichen:**

199 34 407.8

**Anmeldetag:**

22. Juli 1999

**Anmelder/Inhaber:**

ESPE Dental AG, Seefeld/DE

**Bezeichnung:**Hydrolysierbare und polymerisierbare Silane mit  
geringer Viskosität und deren Verwendung**IPC:**

C, 07 F, C 08 L und A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 9. Juni 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Seiler

22. Juli 1999  
32544/SI-SGVN/DE

10

ESPE Dental AG  
ESPE Platz  
D-82229 Seefeld

15

Hydrolysierbare und polymerisierbare Silane mit geringer Viskosität und deren  
Verwendung

20

25

Die Erfindung betrifft hydrolysierbare und polymerisierbare Silane mit niedriger Viskosität, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung, insbesondere in dentalen Massen.

30

Aus der EP-A-0 682 033 und EP-A-0 450 624 sind hydrolysierbare und polymerisierbare Silane bekannt, die Hydroxyl- oder Carbonylgruppen bzw. Urethangruppen aufweisen. Die dort beschriebenen Moleküle sind relativ unflexibel und weisen eine hohe Kondensat-Viskosität auf, die es beispielsweise bei der Verwendung in Kompositmaterialien notwendig macht, Verdünnermonomere einzusetzen. Der Zusatz von Verdünnermonomeren hat jedoch den gravierenden

Nachteil, daß die Gefahr einer erhöhten Restmonomerauslösbarkeit und damit eine erhöhte toxikologische Bedenklichkeit bestehen.

Besonders für den Dentalbereich ist es erforderlich, niedrig-viskose und flexible Moleküle einzusetzen, die dennoch nicht die Neigung besitzen, aus den formulierten Massen auszudampfen, da dadurch eine leichte Handhabbarkeit im Sinne einer leichten Ausbringbarkeit aus den Aufbewahrungsbehältnissen sowie eine gesundheitliche Unbedenklichkeit besteht. Niedrig-viskose Mischungen lassen sich ferner besser mischen und führen dadurch zu besseren, homogenen Endprodukten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, organisch-modifizierte Silane bereit zu stellen, die hydrolysier- und polymerisierbar sind und die niedrigviskos und flexibel sind, ohne dabei aus den formulierten Massen auszudampfen, und die somit alleine zu beispielsweise Dentalmassen verarbeitet werden können, ohne daß es den Zusatz von Verdünnungsmonomeren bedarf.

Gelöst wird diese Aufgabe durch hydrolysierbare und polymerisierbare Silane der allgemeinen Formel I:



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

- B = ein ein- bis vierwertiger, geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen;
- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder  $NR''_2$ ;
- R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;
- R' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;

- $R''$  = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;  
 $A$  =  $C(O)O$ ,  $OC(O)O$ ,  $C(O)$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $C(O)NR''$ ,  $OC(O)$ ,  $NR''C(O)$ ;  
 $U$  = ein anorganisch modifizierter organischer Rest, der ein Siloxan-, Carbosilan- oder Carbosiloxangerüst mit mindestens zwei (Siloxan, Carbosiloxan) bzw. einem (Carbosilan) Silicium- oder Germanium-Atom aufweist und 1 bis 15 C-Atome sowie bis zu 5 zusätzliche Heteroatome aus der Gruppe  $O$ ,  $S$ ,  $N$  aufweist;  
5  
 $a$  = 1, 2 oder 3;  
 $b$  = 0, 1 oder 2;  
10  $a + b$  = 3;  
 $c$  = 1, 2, 3 oder 4;  
 $d$  = 0 oder 1.

Die erfindungsgemäßen Silane sind niedrigviskos und flexibel und dampfen aus den  
 15 mit ihnen formulierten Massen nicht aus. Sie können alleine, in Mischungen oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren oder polymerisierbaren Komponenten zu kratzfesten Beschichtungen, zu Füll-, Klebe- oder Dichtungsmassen, zu Formkörpern oder zu Einbettmaterialien verarbeitet werden.

20 Die erfindungsgemäßen Silane sind universell einsetzbar und können in ein anorganisch-organisches Verbundsystem, d.h. in ein anorganisch-organisches Netzwerk eingebaut werden.

Der Abstand zwischen Silicium und reaktiver Doppelbindung ist beliebig einstellbar  
 25 und das Silan kann außerdem über mehrere  $C=C$ -Doppelbindungen verfügen. Ferner weist die Kette zwischen Silicium und reaktiver Doppelbindung keine zur Ausbildung von Wasserstoff-Brücken befähigte Gruppen auf.

Die Silane der Formel I sind über die Reste  $B$  polymerisierbar und über die Reste  $X$   
 30 hydrolysierbar. Über die hydrolysierbaren Gruppen kann ein anorganisches Netzwerk mit  $Si-O-Si$ -Einheiten aufgebaut werden, während die im Rest  $B$  enthaltenen Doppelbindungen unter Aufbau eines organischen Netzwerkes polymerisieren.



Hinsichtlich der Formel I und aller nachfolgenden Formeln gelten ganz allgemein die nachstehenden Restedefinitionen.

- 5 Die Alkylreste sind beispielsweise geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkylreste mit 1 bis 6, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl.

10

Die Alkenylreste sind beispielsweise geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, bevorzugt mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkenylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Vinyl, Allyl und 2-Butenyl.

- 15 Bevorzugte Arylreste haben 6 - 20, besonders bevorzugt 6 - 15 Kohlenstoffatome. Bevorzugte Acylreste haben 1 - 15 Kohlenstoffatome, bevorzugt 1 - 10 Kohlenstoffatome. Bevorzugte Arylalkyl- und Alkylarylreste weisen 7 - 25, bevorzugt 7 - 15 Kohlenstoffatome auf. Bevorzugte Alkylenreste haben 2 - 15, besonders bevorzugt 2 - 10 C-Atome. Bevorzugte Arylenreste haben 6 - 25, besonders
- 20 bevorzugt 6 - 15 C-Atome. Bevorzugte Alkylenarylenreste haben 7 - 25, besonders bevorzugt 7 - 15 C-Atome. Bevorzugte Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonylreste haben 1 - 15, besonders bevorzugt 1 - 10 C-Atome. Bevorzugte Alkylamino und Dialkylaminoreste haben 1 - 15, besonders bevorzugt 1 - 10 C-Atome.

25

Bevorzugte Arylreste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkylen- und Alkylen- und Alkylenarylenreste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, s- und t-Butoxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Toly.

30

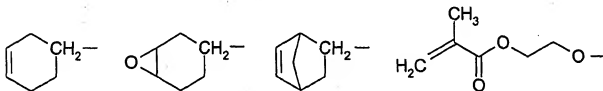
Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, beispielsweise Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, 5 Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Isocyanato, Nitro, Epoxy,  $\text{SO}_3\text{H}$  oder  $\text{PO}_4\text{H}_2$ .

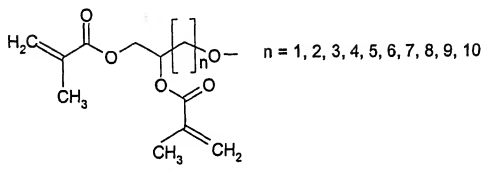
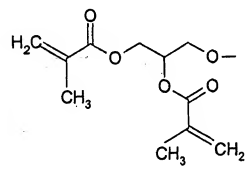
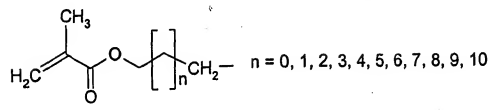
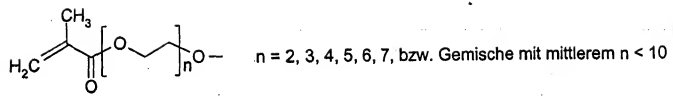
Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom und insbesondere Chlor bevorzugt.

10 Für  $a = 2$  bzw.  $b = 2$  können die Reste X und R jeweils dieselbe oder eine unterschiedliche Bedeutung haben.

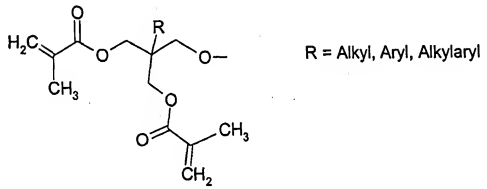
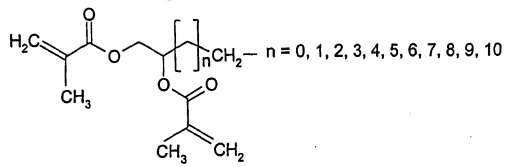
Der Rest B leitet sich von einer ein- bis vierwertigen, substituierten oder unsubstituierten Verbindung  $\text{B}((\text{A})_a\text{R}')^b$  ab.  $\text{R}'$  ist hierbei ein ungesättigter 15 organischer Rest, der zur Addition von SiH-Gruppierungen in einer Hydrosilylierungsreaktion geeignet ist und dabei in den Rest R' übergeht. Vorzugsweise ist  $\text{R}'$  ein Vinyl-, Allyl-, Butenyl- oder höherer Alkenyl-Rest, der vorzugsweise keine weiteren Substituenten an der C=C-Doppelbindung aufweist. Der Rest B trägt zur Polymer-Bildung befähigte funktionelle Gruppen. Darunter sind 20 insbesondere Acrylat-, Methacrylat- (im folgenden gemeinsam als (Meth)acrylat-bezeichnet), Allyl-, Epoxy-, Oxetanyl-, Norbornenyl- und Vinylcyclopropyl-Gruppen gemeint.

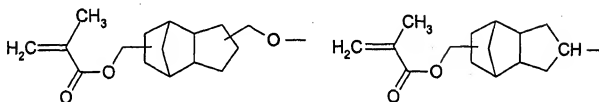
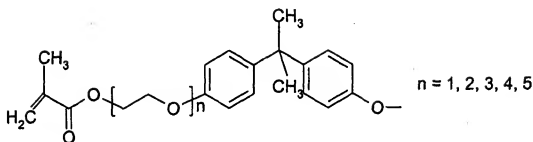
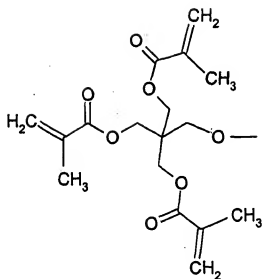
Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Vertreter des Restes B (bei 25 Methacrylaten sind immer auch die entsprechenden Acrylate gemeint):





5

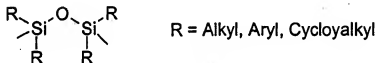




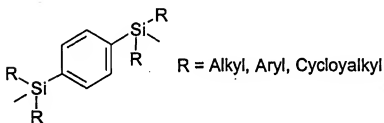
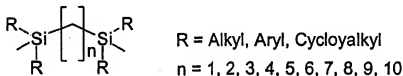
Über seine freien Valenzen ist der Rest B jeweils mit einer Gruppierung  $-(A)_d-R'$  verknüpft.

- Der Rest U leitet sich ab von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung  $X_aR_bSi-R'-U-H$ . Diese Verbindung wird vorzugsweise aus einem linearen Di- oder Oligo-Hydrido-Silan  $H-U-H$  und einer ungesättigten siliciumorganischen Verbindung durch Hydrosilylierung hergestellt. Linear bedeutet hier die Einschränkung, daß keine am Ring hydridofunktionalisierten Cyclosiloxane gemeint sind. Bei der Hydrosilylierung können immer  $\alpha$ - und  $\beta$ -Addukt entstehen. Erfindungsgemäß ist für jede Hydrosilylierung immer das entstehende Gemisch aus beiden gemeint.

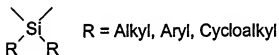
Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Vertreter des Restes U:



5



10

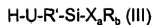


Die erfindungsgemäßen Silane können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man in an sich bekannter Weise ein C=C-ungesättigtes Silan der allgemeinen Formel II:



20

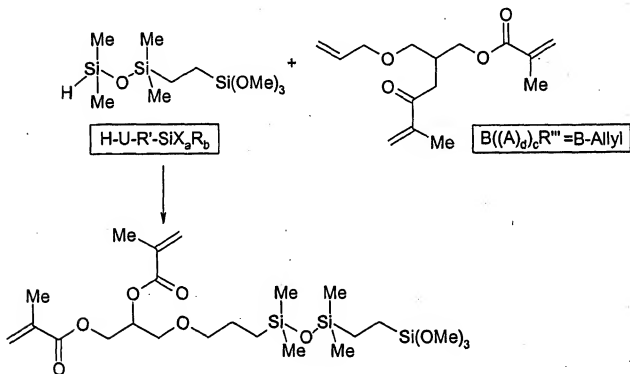
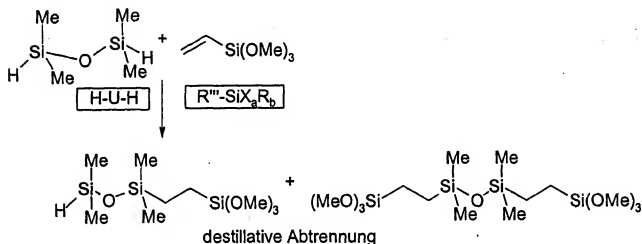
in der X, R, a, b und a+b wie in Anspruch 1 definiert sind und R''', wie zuvor erwähnt, ein ungesättigter organischer Rest ist, der zur Addition von Si-H-Gruppierungen in einer Hydrosilylierungsreaktion geeignet ist und dabei in den Rest R' gemäß obiger Definition übergeht, einer äquimolaren Additionsreaktion mit einer Verbindung der allgemeinen Formel H-U-H unterwirft, wobei das äquimolare Additionsprodukt nötigenfalls physikalisch separiert wird. U hat dabei die obige Bedeutung. Das äquimolare Additionsprodukt



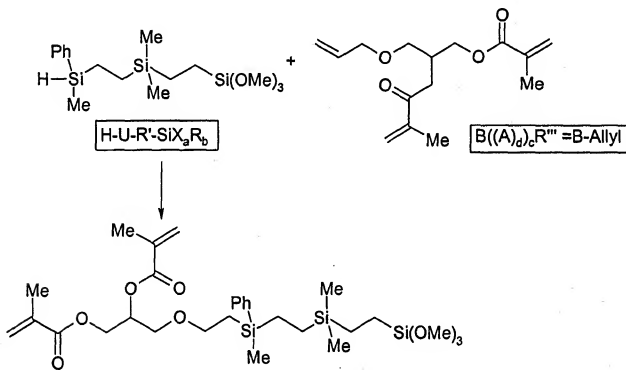
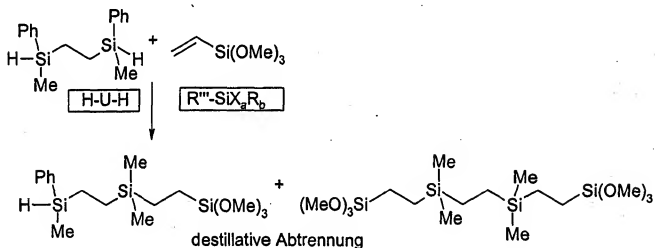
- wird in ein erfindungsgemäßes Derivat überführt, indem man es in einer weiteren
- 5 Additionsreaktion mit einer Verbindung der allgemeinen Formel  $\text{B}((\text{A})_d\text{R}''')_c$  (IV) unterwirft, in der B, A, d, c und  $\text{R}'''$  die oben angegebene Bedeutung haben.

Im Folgenden werden anhand von konkreten Reaktionsgleichungen die Syntheseprinzipien näher erläutert:

10



B = siehe Formelbild; X = OMe; U = Si(Me)<sub>2</sub>OSi(Me)<sub>2</sub>; R''' = Allyl; R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bzw. CH<sub>2</sub>CH(Me); a = 3; b = 0; c = 1; d = 0.



5

B = siehe Formelbild; X = OMe; U = Si(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(Me)<sub>2</sub>; R''' = Allyl; R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bzw. CH<sub>2</sub>CH(Me); a = 3; b = 0; c = 1; d = 0.

- 10 Bei allen diesen Reaktionstypen ist eine mehrfache, bis zu vierfache Addition der entsprechenden Silane an Verbindungen  $B((A)_dR''')_c$  (IV) mit c = 2, 3 oder 4 möglich.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Beispiele für Reste  $-R^1-SiX_nR_n$  (Formel V):

- $-(CH_2)_n-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)_3$ , mit  $n = 0$  bis 10
- 5  $-(CH_2)_n-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)_3$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(C_2H_5)_2(OCH_3)$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(C_2H_5)(OCH_3)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)_3$ , mit  $n = 0$  bis 10
- 10  $-(CH_2)_n-Si(CH_3)_2(OCH_3)$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(CH_3)(OCH_3)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(CH_3)(C_2H_5)(OCH_3)$ , mit  $n = 0$  bis 10
- 15  $-(CH_2)_n-Si(CH_3)(C_2H_5)(OC_2H_5)$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(CH_3)(OC_2H_5)(OCH_3)$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(C_2H_5)(OC_2H_5)(OCH_3)$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)_2(OCH_3)$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)(OCH_3)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- 20  $-(CH_2)_n-Si(CH_3)(OC(CH_3)=CH_2)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(C_2H_5)_2C(CH_3)=CH_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(CH_3)_2(OC(CH_3)=CH_2)$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(C_2H_5)_2(OC(CH_3)=CH_2)$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)(OC(CH_3)=CH_2)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- 25  $-(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)_2(OC(CH_3)=CH_2)$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)_2(OC(CH_3)=CH_2)$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)_2(OC(CH_3)=CH_2)$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(C_6H_5)(OC_2H_5)_3$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(C_6H_5)(OCH_3)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- 30  $-(CH_2)_n-Si(C_6H_5)(OCH_3)(OC_2H_5)$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $-(CH_2)_n-Si(C_6H_5)(OC(CH_3)=CH_2)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10.



Die erfindungsgemäßen Silane sind stabile Verbindungen und können entweder alleine oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren und/oder polymerisierbaren Komponenten zu Kieselsäurepolykondensaten oder zu Kieselsäureheteropolykondensaten verarbeitet werden, deren endgültige Härtung  
5 dann durch Polymerisation der C=C-Doppelbindungen erfolgt.

Die erfindungsgemäßen Silane können aber auch alleine oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren und/oder polymerisierbaren Komponenten zu Polymerisaten verarbeitet werden, die durch anschließende  
10 hydrolytische Kondensation verfestigt werden können.

Kieselsäure(hetero)polykondensate, die mit organischen Gruppen modifiziert sind, sowie Verfahren zu deren Herstellung (beispielsweise ausgehend von hydrolytisch kondensierbaren Organosilanen nach dem Sol-Gel-Prozeß) sind in großer Zahl  
15 bekannt. Derartige Kondensate finden, wie eingangs schon erwähnt, für die verschiedensten Zwecke Verwendung, beispielsweise als Formmassen oder als Lacke für Überzüge. Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Substanzklasse besteht aber auch ein ständiges Bedürfnis nach Modifizierung der bereits bekannten Kondensate, zum einen, um dadurch neue Anwendungsgebiete  
20 zu erschließen und zum anderen, um deren Eigenschaften für bestimmte Verwendungszwecke noch weiter zu optimieren.

Die erfindungsgemäßen Silane sind im basischen oder sauren Milieu hydrolysier- und kondensierbar, ohne daß dadurch eine Verknüpfung der C=C-Doppelbindungen erfolgt. Dadurch ist es möglich, die erfindungsgemäßen Silane durch hydrolytische  
25 Kondensation in ein anorganisch-organisches Netzwerk einzubauen. Die erfindungsgemäßen Silane enthalten hydrolysierbare Gruppen X, beispielsweise Alkoxygruppen, so daß damit ein anorganisches Netzwerk (Si-O-Si-Einheiten) aufgebaut werden kann, während die im Rest B enthaltenen C=C-Doppelbindungen  
30 unter Aufbau eines organischen Netzwerkes polymerisiert werden können. Dadurch ist es möglich, organisch modifizierte, hydrolysier- und kondensierbare Silane in Beschichtungs-, Füll-, Klebe- und Dichtungsmassen, in Formkörpern und

Einbettmassen nach dem Stand der Technik durch die erfindungsgemäßen Silane zu ersetzen.

5 Zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane, gegebenenfalls unter Zusatz anderer cokondensierbarer Komponenten hydrolysiert und polykondensiert. Die Polykondensation erfolgt vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, wie es beispielsweise in den DE-A-2 758 414, DE-A-2 758 415, DE-A-3 011 761, DE-A-3 826 715 und DE-A-3 835 968 beschrieben ist.

10 Zum Aufbau des organischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane gegebenenfalls unter Zusatz anderer copolymerisierbarer Komponenten polymerisiert. Die Polymerisation kann beispielsweise thermisch, redoxinduziert, kovalent-nucleophil und/oder photochemisch unter Einsatz von Methoden erfolgen, wie sie beispielsweise in den DE-A-3 143 820, DE-A-3 826 715 und DE-A-3 835 968  
15 beschrieben sind.

Als weitere polymerisierbare Komponenten können Verbindungen zugesetzt werden, die radikalisch und/oder ionisch polymerisierbar sind. Radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind beispielsweise solche mit C=C-  
20 Doppelbindungen, wie Acrylate, Vinylcyclopropane oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die C=C-Doppelbindungen, gegebenenfalls unter Einbezug des Ringes erfolgt. Ionisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, enthalten beispielsweise Ringsysteme, die kationisch ringöffnend polymerisierbar sind, wie Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische  
25 Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide oder -oxetane oder Spiro-Silane, wie sie aus der DE-C-4 125 201 bekannt sind.

Es können aber auch Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl ionisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind  
30 radikalisch über die C=C-Doppelbindung und kationisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Die Herstellung dieser Systeme ist beispielsweise im Journal f. prakt. Chemie, Band 330, Heft 2, 1988, S. 316-318 beschrieben. Desweiteren

können die erfindungsgemäßen Silane in Systemen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in der DE-A-4 405 261 beschrieben sind.

5 Ferner ist es möglich, andere bekannte, silan-gebundene cyclische Systeme zuzusetzen, die mit einpolymerisiert werden können. Solche Systeme sind beispielsweise solche, die Epoxide enthalten. Deartige Systeme sind bei der Herstellung der Spiro-Silane der DE-C-4 125 201 beschrieben.

10 Die erfindungsgemäßen Silane stellen hoch reaktive Systeme dar, die zu Poly(hetero)kondensaten führen, die beispielsweise bei UV-Bestrahlung innerhalb kürzester Zeit zu mechanisch stabilen Überzügen oder Form- bzw. Füllkörpern führen. Die erfindungsgemäßen Silane sind über einfache Additionsreaktionen herstellbar und können durch geeignete Auswahl der Ausgangsverbindungen eine

15

Bei Anwesenheit von zwei oder mehr C=C-Doppelbindungen im Rest B ist die Ausbildung eines dreidimensionalen, organischen Netzwerkes möglich. Über den Abstand zwischen dem Si-Atom und dem Rest B, d.h. über die Kettenlänge, und über die Anwesenheit weiterer funktioneller Gruppen in dieser Kette, können die

20 mechanischen Eigenschaften (z.B. Flexibilität) und die physikalisch-chemischen Eigenschaften (z.B. Adsorption, Brechzahl, Haftung) der Poly(hetero)kondensate beeinflußt werden. Durch die Ausbildung eines anorganischen Netzwerkes können je nach Art und Anzahl der hydrolysierbaren Gruppen (z.B. Alkoxygruppen) silicon-

25

Die erfindungsgemäßen Silane besitzen relativ hohe Molekulargewichte und dementsprechend eine verminderte Flüchtigkeit gegenüber reinen (Meth)Acrylatmonomeren, so daß die toxische Gefährdung während der Verarbeitung und Applikation geringer ist. Bei der anorganischen und/oder

30 organischen Vernetzung bilden sich Polysiloxane mit nochmals erniedrigter Flüchtigkeit, die damit das Toxizitätsproblem der Acrylatkomponenten völlig beheben.

Berücksichtigt man dann noch die Variationsmöglichkeiten der cokondensierbaren und copolymerisierbaren Komponenten, so wird offenbar, daß über die erfindungsgemäßen Silane Kieselsäure(hetero)polykondensate zur Verfügung gestellt werden, die in vielfältiger Weise an vorgegebene Einsatzgebiete angepaßt werden können und die deshalb auf allen Gebieten, auf denen bereits bisher  
5 Kieselsäure(hetero)polykondensate eingesetzt wurden, Verwendung finden können, aber auch neue Verwendungsmöglichkeiten eröffnen, beispielsweise auf dem Gebiet der Optik, der Elektronik, der Medizin, insbesondere der Dentalmedizin, der Optoelektronik und der Verpackungsmittel für Lebensmittel.

10

Die erfindungsgemäßen Silane können entweder als solche verwendet werden oder in Zusammensetzungen, die zusätzlich an den Verwendungszweck angepaßte Additive enthalten, beispielsweise übliche Lackadditive, Lösungsmittel, Füllstoffe, Photoinitiatoren, thermische Initiatoren, Verlaufsmittel und Pigmente.

15

Die erfindungsgemäßen Silane oder die silanhaltigen Zusammensetzungen eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Beschichtungs-, Füllstoff-, oder Bulkmaterialien, von Klebstoffen und Spritzgußmassen, von Fasern, Partikeln, Folien, Haftvermittlern, von Abformmassen und von Einbettmaterialien.

20

Beschichtungen und Formkörper aus den erfindungsgemäßen Silanen haben den Vorteil, daß sie photochemisch strukturierbar sind. Spezielle Anwendungsgebiete sind beispielsweise die Beschichtung von Substraten aus Metall, Kunststoff, Papier, Keramik (durch Tauchen, Gießen, Streichen, Spritzen, elektrostatisches Spritzen,  
25 Elektrotauchlackierung), der Einsatz für optische, optoelektrische oder elektronische Komponenten, die Herstellung von Füllstoffen, die Herstellung von kratzfesten, abriebfesten Korrosionsschutzbeschichtungen von Formkörpern, beispielsweise durch Spritzguß, Formgießen, Pressen, Rapid-Prototyping oder Extrusion, und die Herstellung von Compositen, beispielsweise mit Fasern, Füllstoffen oder Geweben.

30

Neben den erfindungsgemäßen Silanen der Formel I können noch weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums, des Bors, des Aluminiums, des Phosphors, des Zinns, des Bleis, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden oder

Actiniden eingesetzt werden. Diese Verbindungen können entweder als solche oder bereits in vorkondensierter Form zur Herstellung der Polykondensate herangezogen werden. Bevorzugt ist es, wenn mindestens 10 Mol-%, insbesondere mindestens 80 Mol-% und speziell mindestens 90 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, der zur Herstellung der Kieselsäure(hetero)polykondensate herangezogenen Ausgangsmaterialien Siliciumverbindungen sind.

Ebenso ist es bevorzugt, wenn den Kieselsäure(hetero)polykondensaten mindestens 5 Mol-%, beispielsweise 25 bis 100 Mol-%, insbesondere 50 bis 100 Mol-%, und speziell 75 bis 100 Mol-%, jeweils auf der Basis monomerer Verbindungen, an einem oder mehreren der erfindungsgemäßen Silane zugrunde liegen.

Unter den von Silanen der allgemeinen Formel I verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Siliciumverbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel VI besonders bevorzugt:

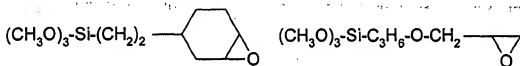
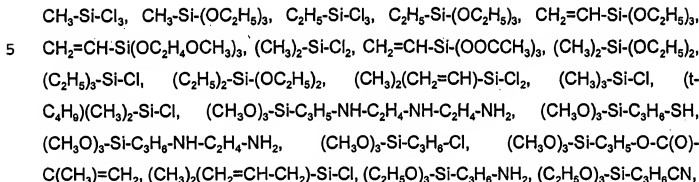


in der die einzelnen Reste R, R<sup>10</sup>, X und Z' gleich oder verschieden sind, die Reste R und X wie oben definiert sind und die Reste R<sup>10</sup> und Z' und die Indices e und f die folgende Bedeutung haben:

- R<sup>10</sup> = Alkylen oder Alkenylen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können;
- Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe;
- e = 0, 1, 2 oder 3;
- f = 0, 1, 2 oder 3, mit e + f = 1, 2 oder 3.

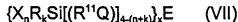
Solche Silane sind beispielsweise in der DE-C-34 07 087 beschrieben.

Spezielle Beispiele für hydrolytisch kondensierbare Silane der allgemeinen Formel VI sind:



Unter den von Silanen der allgemeinen Formel I verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Siliciumverbindungen, die gegebenenfalls noch eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel VII ebenfalls bevorzugt:

15



in der die einzelnen Reste Q, R,  $R^{11}$  und X jeweils gleich oder verschieden sind, R und X die obige und Q, E,  $R^{11}$ , n, k, l und x die folgende Bedeutung haben:

Q = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR'', mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

E = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung E' mit mindestens einer (für l = 1 und Q = NHC(O)O oder NHC(O)NR'') bzw.  
 25 mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet, mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

$R^{11}$  = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen;

n = 1, 2 oder 3;

k = 0, 1 oder 2;

30 l = 0 oder 1;

x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung E' minus 1 entspricht bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindung in der Verbindung E' ist, wenn l = 1 und Q für NHC(O)O oder NHC(O)NR" steht.

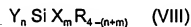
- 5 Solche Silane sind in der DE-A-4 011 044 und in der EP-A-91 105 355 beschrieben.

Der Rest E leitet sich von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung E' mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen, beispielsweise Vinyl-, Allyl-, Acryl- und/oder Methacrylatgruppen, und 5 bis 50, vorzugsweise 6 bis 30 Kohlenstoffatomen ab. Vorzugsweise leitet sich E von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung E' mit zwei oder mehreren Acrylat- oder Methacrylatgruppen ab (derartige Verbindungen werden im folgenden als (Meth)Acrylate bezeichnet).

- 15 Falls die Verbindung E' substituiert ist, können die Substituenten unter den oben genannten Substituenten ausgewählt sein.

Die erfindungsgemäßen Silane müssen für die Weiterverarbeitung zu den Poly(hetero)kondensaten nicht unbedingt extra isoliert werden. Es ist auch möglich, in einem Eintopf-Verfahren, diese Silane zunächst herzustellen und dann - gegebenenfalls nach Zusatz weiterer hydrolysierbarer Verbindungen - hydrolytisch zu kondensieren.

Unter den von Silanen der allgemeinen Formel I verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Siliciumverbindungen, die gegebenenfalls noch eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel VIII ebenfalls besonders bevorzugt:



- 30 in der die einzelnen Reste X, Y und R jeweils gleich oder verschieden sind und X und R die obige und Y, n und m die folgende Bedeutung haben:

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonanrest enthält;

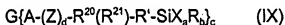
n = 1, 2 oder 3;

m = 1, 2 oder 3, mit  $n + m = 4$ .

5

Diese Spiro-Silane sind über die Reste X hydrolysierbar und über die Reste Y polymerisierbar und sie sind in der DE-C-4 125 201 ausführlichst beschrieben.

- 10 Unter den von Silanen der allgemeinen Formel I verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Siliciumverbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel IX ebenfalls bevorzugt:



- 15 in der die Reste X, R und R' die obige Bedeutung und die übrigen Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

G = ein ein- bis vierwertiger, geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen;

- 20 A = O, S oder NH für d = 1 und

Z = CO und

R<sup>20</sup> = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und

- 25 R<sup>21</sup> = COOH;

oder

A = O, S oder NH für d = 1 und

- 30 Z = CO und

R<sup>20</sup> = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Rest durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppenunterbrochen sein können, und



$$R^{21} = H;$$

oder

5 A = O, S, NH oder COO für  $d = 1$  und

Z = CHR, mit R gleich H, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl, und

$R^{20}$  = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch

Aminogruppen unterbrochen sein können, und

10  $R^{21} = OH;$

oder

A = O, S, NH oder COO für  $d = 0$  und

15  $R^{20}$  = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch

Aminogruppen unterbrochen sein können, und

$R^{21} = OH;$

20 oder

A = S für  $d = 1$  und

Z = CO und

$R^{20} = N$  und

25  $R^{21} = H;$

a = 1, 2 oder 3;

b = 0, 1 oder 2;

a + b = 3;

30 c = 1, 2, 3 oder 4;

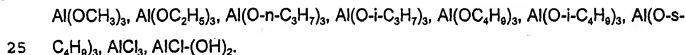
d = 0 oder 1.

Die Silane der Formel IX sind über die Reste G polymerisierbar und über die Reste X hydrolysierbar. Über die hydrolysierbaren Gruppen kann ein anorganisches Netzwerk mit Si-O-Si-Einheiten aufgebaut werden, während die im Rest G enthaltenen Doppelbindungen unter Aufbau eines organischen Netzwerkes polymerisieren.

Für  $a = 2$  bzw.  $b = 2$  können die Reste X und R jeweils dieselbe oder eine unterschiedliche Bedeutung haben.

- 10 Unter den gegebenenfalls eingesetzten hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen sind diejenigen besonders bevorzugt, die die allgemeine Formel  $AlR^0_3$  aufweisen, in der die Reste  $R^0$ , die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus Halogen, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl und Hydroxy. Hinsichtlich der näheren (bevorzugten) Definitionen dieser Reste kann auf die Ausführungen im
- 15 Zusammenhang mit den geeigneten hydrolysierbaren Siliciumverbindungen verwiesen werden. Die soeben genannten Gruppen können auch ganz oder teilweise durch Chelatliganden (beispielsweise Acetylaceton oder Acetessigsäureester, Essigsäure) ersetzt sein.

- 20 Besonders bevorzugte Aluminiumverbindungen sind Aluminiumalkoxide und -halogenide. In diesem Zusammenhang können als konkrete Beispiele genannt werden:



Bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen, wie beispielsweise Aluminiumsek.-butylat und Aluminium-isopropylat, werden besonders bevorzugt.

- 30 Geeignete hydrolysierbare Titan- oder Zirkoniumverbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel  $M X_y R_z$ , in der M Ti oder Zr bedeutet, y eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, insbesondere 2 bis 4, z für 0, 1, 2 oder 3 steht, vorzugsweise für 0, 1 oder 2, und X und R wie im Falle der allgemeinen

Formel I definiert sind. Dies gilt auch für die bevorzugten Bedeutungen. Besonders bevorzugt ist es, wenn  $y$  gleich 4 ist.

- Wie im Falle der obigen Al-Verbindungen können auch komplexierte Ti- oder  
5 Zr-Verbindungen eingesetzt werden. Zusätzliche bevorzugte Komplexbildner sind hier Acrylsäure und Methacrylsäure.

Konkrete Beispiele für einsetzbare Zr- und Ti-Verbindungen sind die folgenden:

- 10  $TiCl_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $Ti(OC_3H_7)_4$ ,  $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ ,  $Ti(OC_4H_9)_4$ ,  $Ti(2\text{-ethylhexoxy})_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  
 $Zr(OC_2H_5)_4$ ,  $Zr(OC_3H_7)_4$ ,  $Zr(O-i-C_3H_7)_4$ ,  $Zr(OC_4H_9)_4$ ,  $Zr(2\text{-ethylhexoxy})_4$ ,  $ZrOCl_2$ .

- Weitere hydrolysierbare Verbindungen, die zur Herstellung der  
Polyheterokondensate eingesetzt werden können, sind beispielsweise  
15 Bortrihalogenide und Borsäureester, wie  $BCl_3$ ,  $B(OCH_3)_3$  und  $B(OC_2H_5)_3$ ,  
Zinntrihalogenide und Zinntetraalkoxide, wie  $SnCl_4$  und  $Sn(OCH_3)_4$ , und  
Vanadylverbindungen, wie  $VOCl_3$  und  $VO(OCH_3)_3$ .

- Wie bereits erwähnt, kann die Herstellung der Poly(hetero)kondensate in auf diesem  
20 Gebiet üblicher Art und Weise erfolgen. Werden praktisch ausschließlich  
Siliciumverbindungen eingesetzt, kann die hydrolytische Kondensation in den  
meisten Fällen dadurch erfolgen, daß man den zu hydrolysierenden  
Siliciumverbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten  
Lösungsmittel vorliegen, das erforderliche Wasser bei Raumtemperatur oder unter  
25 leichter Kühlung direkt zugibt (vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines  
Hydrolyse- und Kondensationskatalysators) und die resultierende Mischung  
daraufhin einige Zeit (ein bis mehrere Stunden) rührt.

- Bei Anwesenheit reaktiver Verbindungen von Al, Ti oder Zr empfiehlt sich in der  
30 Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers. Unabhängig von der Reaktivität der  
anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse in der Regel bei Temperaturen  
zwischen  $-20$  und  $130^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $0$  und  $30^\circ\text{C}$  bzw. dem Siedepunkt  
des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Wie bereits angedeutet, hängt die

beste Art und Weise der Zugabe von Wasser vor allem von der Reaktivität der eingesetzten Ausgangsverbindungen ab. So kann man beispielsweise die gelösten Ausgangsverbindungen langsam zu einem Überschuß an Wasser tropfen, oder man gibt Wasser in einer Portion oder portionsweise den gegebenenfalls gelösten

5 Ausgangsverbindungen zu. Es kann auch nützlich sein, das Wasser nicht als solches zuzugeben, sondern mit Hilfe von wasserhaltigen organischen oder anorganischen Systemen in das Reaktionssystem einzutragen. Als besonders geeignet hat sich in vielen Fällen die Eintragung der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, beispielsweise

10 von Molekularsieben und von wasserhaltigen, organischen Lösungsmitteln, beispielsweise von 80%-igem Ethanol erwiesen. Die Wasserzugabe kann aber auch über eine chemische Reaktion erfolgen, bei der Wasser im Laufe der Reaktion freigesetzt wird. Beispiele hierfür sind Veresterungen.

15 Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, kommen neben den niederen aliphatischen Alkoholen (beispielsweise Ethanol oder i-Propanol) auch Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton oder Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether wie Diethylether oder Dibutylether, THF, Amide, Ester, insbesondere Essigsäureethylester, Dimethylformamid, Amine, insbesondere

20 Triethylamin, und deren Gemische in Frage.

Werden Spiro-Silane zur Herstellung der Poly(hetero)kondensate eingesetzt, so wird die Hydrolyse bevorzugt in einem bzgl. der Spiro-Silane basischen Milieu durchgeführt. Dies wird entweder durch ein basisches Lösungsmittel, wie

25 beispielsweise Triethylamin, oder durch Zugabe von basischen Hydrolyse- und Kondensationskatalysatoren, wie KOH, Methylimidazol erzeugt.

Die Ausgangsverbindungen müssen nicht notwendigerweise bereits alle zu Beginn der Hydrolyse (Polykondensation) vorhanden sein, sondern in bestimmten Fällen

30 kann es sich sogar als vorteilhaft erweisen, wenn nur ein Teil dieser Verbindungen zunächst mit Wasser in Kontakt gebracht wird und später die restlichen Verbindungen zugegeben werden.

Um insbesondere bei Verwendung von von Siliciumverbindungen verschiedenen hydrolysierbaren Verbindungen Ausfällungen während der Hydrolyse und der Polykondensation so weit wie möglich zu vermeiden, kann die Wasserzugabe in mehreren Stufen, beispielsweise in drei Stufen, durchgeführt werden. Dabei kann in  
5 der ersten Stufe beispielsweise ein Zehntel bis ein Zwanzigstel der zur Hydrolyse benötigten Wassermenge zugegeben werden. Nach kurzem Rühren kann die Zugabe von einem Fünftel bis zu einem Zehntel der erforderlichen Wassermenge erfolgen, und nach weiterem kurzen Rühren kann schließlich der Rest zugegeben werden.

10

Die Kondensationszeit richtet sich nach den jeweiligen Ausgangskomponenten und deren Mengenanteilen, dem gegebenenfalls verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur, etc. Im allgemeinen erfolgt die Polykondensation bei Normaldruck, sie kann jedoch auch bei erhöhtem oder bei verringertem Druck  
15 durchgeführt werden.

Das so erhaltene Poly(hetero)kondensat kann entweder als solches oder nach teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels weiterverarbeitet werden. In einigen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, in  
20 dem nach der Polykondensation erhaltenen Produkt das überschüssige Wasser und das gebildete und gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte Lösungsmittel durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen, um das Poly(hetero)kondensat zu stabilisieren. Zu diesem Zweck kann die Reaktionsmischung beispielsweise im Vakuum bei leicht erhöhter Temperatur so weit eingedickt werden, daß sie noch problemlos mit einem  
25 anderen Lösungsmittel aufgenommen werden kann.

Sollen diese Poly(hetero)kondensate als Lacke für die Beschichtung (beispielsweise von Kunststoffen wie PVC, PC, PMMA, PE, PS, von Glas, Papier, Holz, Keramik, Metall usw.) eingesetzt werden, so können diesen spätestens vor der Verwendung  
30 gegebenenfalls noch übliche Lackadditive zugegeben werden, wie Färbemittel (Pigmente oder Farbstoffe), Füllstoffe, Oxidationsinhibitoren, Flammenschutzmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Stabilisatoren oder dergleichen. Auch Zusätze zur Erhöhung der Leitfähigkeit (beispielsweise Graphit-Pulver, Silber-Pulver) verdienen

in diesem Zusammenhang Erwähnung. Im Falle der Verwendung als Formmasse kommt insbesondere die Zugabe von anorganischen und/oder organischen Füllstoffen in Frage, wie organische und anorganische Partikel, (Glas)Fasern, Mineralien.

5

Die endgültige Härtung der Poly(hetero)kondensate erfolgt nach Zugabe geeigneter Initiatoren thermisch, redoxinduziert, kovalent-nucleophil oder photochemisch, wobei auch mehrere Härtungsmechanismen parallel und/oder nacheinander ablaufen können. Dabei werden im Zuge der Polymerisation die C=C-Doppelbindungen verknüpft und es wird das organische Netzwerk aufgebaut. Aufgrund der relativ hohen Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Silane erfahren diese bei der Härtung nur eine geringe Volumenschrumpfung.

10

Es ist auch möglich, dem Poly(hetero)kondensat vor der endgültigen Härtung, also vor der Polymerisation, weitere ionisch und/oder radikalisch polymerisierbare Komponenten zuzusetzen. Radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind beispielsweise solche mit C=C-Doppelbindungen, wie etwa Acrylate oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die C=C-Doppelbindungen verläuft.

20

Ionisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, enthalten beispielsweise Ringsysteme, die kationisch, ringöffnend polymerisierbar sind, wie etwa Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide oder Spiro-Silane der allgemeinen Formel VIII. Es können aber auch Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl kationisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie beispielsweise Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind radikalisch über die C=C-Doppelbindung und kationisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Diese Systeme sind beispielsweise im Journal f. prakt. Chemie, Band 330, Heft 2, 1988, S. 316-318 oder im Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters, Vol. 26, S. 517-520 (1988) beschrieben.

25

30

Erfolgt die Härtung des Poly(hetero)kondensates photochemisch, so werden diesem Photoinitiatoren zugesetzt, bei thermischer Härtung thermische Initiatoren und bei redox-induzierter Härtung Starter-Aktivator-Systeme.

5 Der Initiator kann in üblichen Mengen zugegeben werden. So kann beispielsweise einer Mischung, die 30 bis 50 Gew.-% Feststoff (Polykondensat) enthält, Initiatoren in einer Menge von beispielsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Mischung zugesetzt, werden.

10 Werden zur Herstellung der Poly(hetero)kondensate neben den erfindungsgemäßen Silanen weitere Komponenten eingesetzt, die reaktive Doppelbindungen enthalten, wie Silane gemäß der allgemeinen Formel VII, so kann über diese Doppelbindungen ebenfalls eine Polymerisation ablaufen, die thermisch und/oder photochemisch und/oder kovalent-nucleophil und/oder redox-initiiert sein kann.

15

Als Photoinitiatoren können beispielsweise die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon-benzophenon); und andere von Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure-Typ: Darocure 1173, 1116,  
20 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin etc. Erfolgt die Härtung mit sichtbarem Licht, wie beispielsweise im Dentalbereich, so kann als Initiator beispielsweise Camphérchinon eingesetzt werden.

25

Als thermische Initiatoren kommen insbesondere organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete und bevorzugte Beispiele für thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, t-Butylperbenzoat und  
30 Azobisisobutyronitril.

Als Starter-Aktivator-Systeme können hierfür übliche eingesetzt werden, wie beispielsweise aromatische Amine (beispielsweise

N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-toluidin) als Aktivatoren oder als Starter beispielsweise Dibenzoylperoxid, wobei über deren Konzentration bzw. deren Konzentrationsverhältnis die Härtingszeit entsprechend dem jeweiligen Anwendungsfall eingestellt werden kann. Weitere Amine sind beispielsweise der DE-  
5 A-4 310 733 zu entnehmen.

Bei kovalent-nucleophiler Härtung werden als Initiatoren beispielsweise Verbindungen mit mindestens einer Aminogruppe zugesetzt. Geeignete Amine sind beispielsweise der DE-A-4 405 261 zu entnehmen.

10

Ein mit einem Initiator versehener Lack (Poly(hetero)kondensat) auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane kann dann für Beschichtungen von Substraten eingesetzt werden. Für diese Beschichtung können übliche Beschichtungsverfahren angewendet werden, beispielsweise Tauchen, Fluten, Gießen, Schleudern, Walzen,  
15 Spritzen, Aufstreichen, elektrostatisches Spritzen und Elektrotauchlackierung. Erwähnt werden soll hier noch, daß der Lack nicht notwendigerweise lösungsmittelhaltig sein muß. Insbesondere bei Verwendung von Ausgangssubstanzen (Silanen) mit zwei Alkoxygruppen am Si-Atom kann auch ohne Zusatz von Lösungsmitteln gearbeitet werden.

20

Vor der Härtung läßt man vorzugsweise den aufgetragenen Lack abtrocknen. Danach kann er, abhängig von der Art des Initiators, redoxinduziert, thermisch oder photochemisch in an sich bekannter Weise gehärtet werden. Selbstverständlich sind auch Kombinationen von Aushärtungsmethoden möglich.

25

Erfolgt die Härtung des aufgetragenen Lackes durch Bestrahlen kann es sich von Vorteil erweisen, nach der Strahlungshärtung eine thermische Härtung durchzuführen, insbesondere um noch vorhandenes Lösungsmittel zu entfernen oder um noch weitere reaktive Gruppen in die Härtung miteinzubeziehen.

30

Obwohl in den Poly(hetero)kondensaten auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane bereits polymerisierbare Gruppen vorhanden sind, kann es sich in bestimmten Fällen als vorteilhaft erweisen, diesen Kondensaten vor oder bei ihrer



Weiterverarbeitung (Härtung) noch weitere Verbindungen (vorzugsweise rein organischer Natur) mit beispielsweise ungesättigten Gruppen zuzugeben.

- Bevorzugte Beispiele für derartige Verbindungen sind Acrylsäure und
- 5 Methacrylsäure sowie davon abgeleitete Verbindungen, insbesondere Ester von vorzugsweise einwertigen Alkoholen (beispielsweise  $C_{1-4}$ -Alkanolen), (Meth)Acrylnitril, Styrol und Mischungen derselben. Im Fall der Verwendung der Poly(hetero)kondensate zur Herstellung von Beschichtungslacken können derartige Verbindungen gleichzeitig als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel wirken.

10

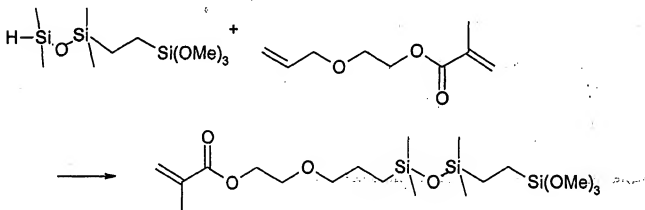
- Die Herstellung von Formkörpern bzw. Formmassen aus Poly(hetero)kondensaten auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane kann mit jeder auf diesem Gebiet gebräuchlichen Methode erfolgen, beispielsweise durch Spritzguß, Formgießen, Extrusion. Auch zur Herstellung von Kompositmaterialien (beispielsweise mit
- 15 Glasfaserverstärkung) sind die Poly(hetero)kondensate auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane geeignet.

- Mit den erfindungsgemäßen, mehrfach funktionellen Silanen stehen Ausgangsverbindungen zur Verfügung, die die Herstellung von
- 20 anorganisch-organischen Verbundpolymeren mit den unterschiedlichsten und in weiten Bereichen einstellbaren Eigenschaften bzw. die Modifikation von bestehenden Verbundpolymeren ermöglichen. Der Einsatz solcher Materialien erstreckt sich auf die verschiedensten Zwecke und unter anderem auf die Verwendung als Bulkmaterialien, Composite, Klebstoffe, Vergußmassen,
- 25 Beschichtungsmaterialien, Haftvermittler und Bindemittel für keramische Partikel (keramische Formgebungsverfahren), zur Herstellung bzw. Primung von Füllstoffen und Fasern, von Schleifscheiben, als Einsatz im Reaktionsextruder etc.. Für die organische Polymerisation kommt die photochemisch, die thermisch sowie die chemisch (2-Komponenten, anaerob, Redox etc.) induzierte Umsetzung in Frage.
- 30 Die Kombination von Selbsthärtung mit beispielsweise photoinduzierter bzw. thermischer Härtung ist ebenfalls möglich.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert, ohne daß sie durch diese beschränkt werden soll.

## Herstellungsbeispiel 1

Darstellung des Hydrosilylierungsproduktes von 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan mit Allyloxyethylmethacrylat



1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan wurde nach J.V. Crivello und Daoshen Bi (J. Polym. Sci A 31 (1993) 3121) aus 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Vinyltrimethoxysilan erhalten.

10

14,1 g (0,05 M) 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan werden in 100 ml trockenem Toluol unter Inertgas mit 5 mg polymer-gebundenem Wilkinson Katalysator und 8,5 g (0,05 M) Allyloxyethylmethacrylat auf 100 °C erhitzt. Nach vier Stunden sind die Allyl- und SiH-Absorptionen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verschwunden.

15

Man läßt abkühlen, filtriert vom Katalysator und zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab.

Es verbleibt ein farbloses, niedrigviskoses Öl. Die Ausbeute beträgt 98 % der Theorie.

20

## Herstellungsbeispiel 2

### Hydrolyse und Kondensation des Produktes aus Herstellungsbeispiel 1

- 9,1 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 1 werden mit 1,1 g (0,06  
5 Mol) Wasser (zuge setzt als 0,1 M HCl) in 50 ml Essigester 24 h bei 40 °C gerührt.  
Danach wird mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel  
befreit. Das Kondensat ist fließfähig und wird in einer Ausbeute von 96 % der  
Theorie erhalten.

10

## Herstellungsbeispiel 3

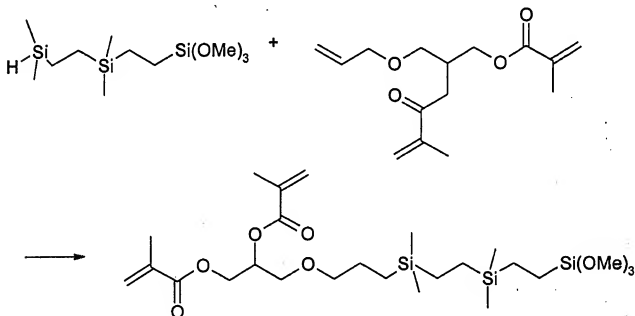
### Co-Hydrolyse des Produktes aus Beispiel 1 mit TMOS

- 9,1 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 1 werden mit 0,76 g (0,005  
15 Mol) Tetramethylorthosilikat (TMOS) versetzt und in 50 ml Essigester mit 1,4 g (0,08  
Mol) Wasser (zuge setzt als 0,1 M HCl) 36 Stunden bei 36 °C gerührt. Die Lösung  
wird mittels  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel befreit.  
Die Ausbeute an viskosem Kondensat beträgt 95 % der Theorie.

20

## Herstellungsbeispiel 4

Darstellung des Hydrosilylierungsproduktes aus 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,4,4-tetramethyldisilaban und Glycerindimethacrylat-allylether



5

1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,4,4-tetramethyldisilaban wird analog 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan in Herstellungsbeispiel 1 aus 1,2-Bisdimethylsilylethan hergestellt. Es wird als farbloses, hydrolyselabiles Öl in einer Ausbeute von 54 % der Theorie erhalten.

10

5,9 g (0,02 M) 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,4,4-tetramethyldisilaban werden in 100 ml trockenem Toluol gelöst und mit 5 mg Deloxan Pt-Katalysator und bei Rückfluß mit 5,4 g (0,02 M) Glycerindimethacrylat-allylether versetzt. Nach Versiegeln der Wärmetönung wird eine Probe gezogen und mittels IR auf die SiH-Schwingung bei  $2160\text{ cm}^{-1}$  geprüft. Ist diese verschwunden, wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Addukt wird als farbloses, hydrolyselabiles Öl in einer Ausbeute von 94 % der Theorie erhalten.

15

20

## Herstellungsbeispiel 5

### Hydrolyse und Kondensation des Produktes aus Herstellungsbeispiel 4

- 11,3 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Beispiel 4 werden mit 1,1 g (0,06 Mol) Wasser  
5 (zugesetzt als 0,1 M HCl) in 50 ml Essigester 24 h bei 40 °C gerührt. Danach wird  
mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel befreit. Das  
Kondensat ist fließfähig und wird in einer Ausbeute von 97 % der Theorie erhalten.

10

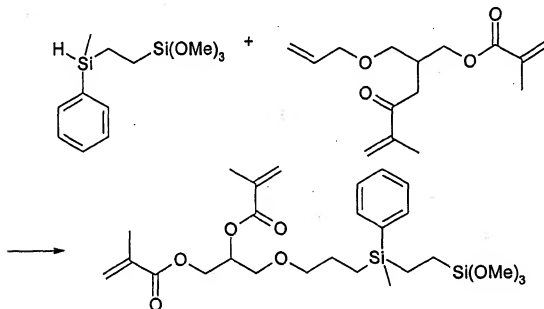
## Herstellungsbeispiel 6

### Co-Hydrolyse des Produktes aus Herstellungsbeispiel 4 mit TMOS

- 11,3 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Beispiel 4 werden mit 0,8 g (0,005 Mol)  
Tetramethylorthosilikat versetzt und in 50 ml Essigester mit 1,4 g (0,08 Mol) Wasser  
15 (zugesetzt als 0,1 M HCl) 36 Stunden bei 36 °C gerührt. Die Lösung wird mittels  
 $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel befreit. Die  
Ausbeute an viskosem Kondensat beträgt 96 % der Theorie.

## Herstellungsbeispiel 7

Darstellung des Hydrosilylierungsproduktes aus 1-(Trimethoxysilylethyl)-1-methyl-1-phenylsilan und Glycerindimethacrylat-allylether



5

1-(Trimethoxysilylethyl)-1-methyl-1-phenylsilan wird analog 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan in Herstellungsbeispiel 1 aus 1-Methyl-1-phenylsilan hergestellt. Es wird als farbloses, hydrolyselabiles Öl in einer Ausbeute von 69 % der

10 Theorie erhalten.

13,5 g (0,05 Mol) 1-(Trimethoxysilylethyl)-1-methyl-1-phenylsilan werden in 100 ml trockenem Toluol gelöst und mit 5 mg Deloxan Pt-Katalysator und bei Rückfluß mit 13,4 g (0,05 Mol) Glycerindimethacrylat-allylether versetzt. Nach Versiegeln der

15 Wärmetönung wird eine Probe gezogen und mittels IR auf die SiH-Schwingung bei 2160 cm<sup>-1</sup> geprüft. Ist diese verschwunden wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Addukt wird als farbloses, hydrolyselabiles Öl in einer Ausbeute von 94 % der Theorie erhalten.

20

## Herstellungsbeispiel 8

### Hydrolyse und Kondensation des Produktes aus Herstellungsbeispiel 7

- 10,8 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 7 werden mit 1,1 g (0,06 Mol) Wasser (zugesetzt als 0,1 M HCl) in 50 ml Essigester 24 h bei 40 °C gerührt. Danach wird mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel befreit. Das Kondensat ist fließfähig und wird in einer Ausbeute von 97 % der Theorie erhalten.

10

## Herstellungsbeispiel 9

### Co-Hydrolyse des Produktes aus Herstellungsbeispiel 7 mit TMOS

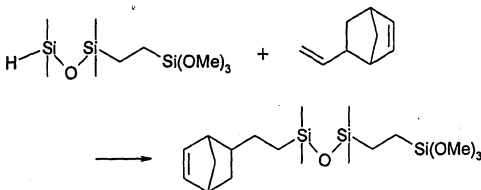
- 10,8 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 7 werden mit 0,8 g (0,005 Mol) Tetramethylorthosilikat versetzt und in 50 ml Essigester mit 1,4 g (0,08 Mol) Wasser (zugesetzt als 0,1 M HCl) 36 Stunden bei 36 °C gerührt. Die Lösung wird mittels  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute an viskosem Kondensat beträgt 96 % der Theorie.

20



## Herstellungsbeispiel 10

Darstellung des Hydrosilylierungsproduktes von 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan mit Vinylnorbornen



1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan wurde nach J.V. Crivello und Daoshen Bi (J. Polym. Sci A 31 (1993) 3121) aus 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Vinyltrimethoxysilan erhalten.

14,1 g (0,05 Mol) 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan werden in 100 ml trockenem Toluol unter Inertgas mit 5 mg polymer-gebundenem Wilkinson Katalysator und 6,0 g (0,05 Mol) Vinylnorbornen auf 100 °C erhitzt. Nach vier Stunden sind die Vinyl-Absorptionen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verschwunden. Man läßt abkühlen, filtriert vom Katalysator und zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab.

Es verbleibt ein farbloses, niedrigviskoses Öl. Die Ausbeute beträgt 98 % der Theorie.

### Herstellungsbeispiel 11

#### Hydrolyse und Kondensation des Produktes aus Herstellungsbeispiel 10

- 8,1 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 10 werden mit 1,1 g (0,06  
5 Mol) Wasser (zugesetzt als 0,1 M HCl) in 50 ml Essigester 24 h bei 40 °C gerührt.  
Danach wird mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel  
befreit. Das Kondensat ist fließfähig und wird in einer Ausbeute von 96 % der  
Theorie erhalten.

10

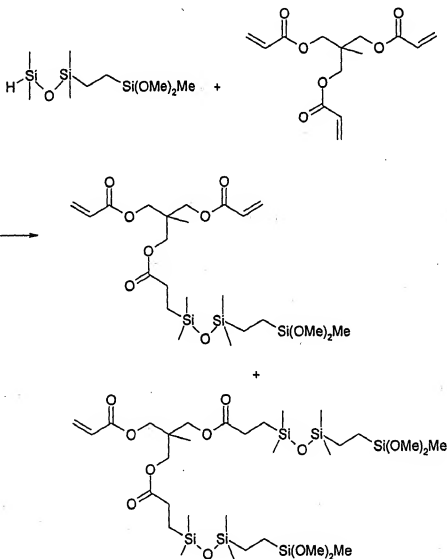
### Herstellungsbeispiel 12

#### Co-Hydrolyse des Produktes aus Herstellungsbeispiel 10 mit TMOS

- 8,1 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 10 werden mit 0,8 g (0,005  
15 Mol) Tetramethylorthosilikat versetzt und in 50 ml Essigester mit 1,4 g (0,08 Mol)  
Wasser (zugesetzt als 0,1 M HCl) 36 Stunden bei 36 °C gerührt. Die Lösung wird  
mittels  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel befreit. Die  
Ausbeute an viskosem Kondensat beträgt 95 % der Theorie.

### Herstellungsbeispiel 13

Darstellung des Hydrosilylierungsproduktes von 1-(Methyldimethoxysilylethyl)-  
1,1,3,3-tetramethyldisiloxan mit Trimethylolpropantriacrylat



1-(Methyldimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan wurde analog J.V. Crivello und Daoshen Bi (J. Polym. Sci A **31** (1993) 3121) aus 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Vinylmethyldimethoxysilan in einer Ausbeute von 67 % der Theorie erhalten.

10

8,0 g (0,03 Mol) 1-(Methyldimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan werden in 100 ml trockenem Toluol unter Inertgas mit 5 mg polymer-gebundenem Wilkinson Katalysator sowie 14,4 g (0,05 Mol) Trimethylolpropantriacrylat auf 100 °C erhitzt. Nach vier Stunden sind die Vinyl-Absorptionen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verschwunden.

Man läßt abkühlen, filtriert vom Katalysator und zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab.

- 5 Es verbleibt ein farbloses, niedrigviskoses Öl. Die Ausbeute beträgt 98 % der Theorie.

#### Herstellungsbeispiel 14

Hydrolyse und Kondensation des Produktes aus Herstellungsbeispiel 13

10

7,5 g (0,01 Mol, bezogen auf den Dimethoxysilyl-Gehalt) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 13 werden mit 0,4 g (0,02 Mol) Wasser (zugesetzt als 0,1 M HCl) in 50 ml Essigester 24 h bei 40 °C gerührt. Danach wird mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel befreit. Das Kondensat ist fließfähig und wird in einer Ausbeute von 96 % der Theorie erhalten.

15

#### Herstellungsbeispiel 15

Co-Hydrolyse des Produktes aus Herstellungsbeispiel 13 mit TMOS

20

7,5 g (0,01 Mol bezogen auf Dimethoxysilyl-Gehalt) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 13 werden mit 0,005 Mol Tetramethylorthosilikat versetzt und in 50 ml Essigester mit 0,7 g (0,04 Mol) Wasser (zugesetzt als 0,1 M HCl) 36 Stunden bei 36 °C gerührt. Die Lösung wird mittels  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute an viskosem Kondensat beträgt 95 % der Theorie.

25

# Patentansprüche

## 1. Hydrolysierbare und polymerisierbare Silane der allgemeinen Formel I



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

- 10 B = ein ein- bis vierwertiger, geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen;
- 15 X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl; Alkoxy carbonyl oder  $NR''_2$ .
- R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;
- 15 R' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;
- 20 R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;
- 20 U = ein anorganisch modifizierter organischer Rest, der ein Siloxan-, Carbosilan- oder Carbosiloxangerüst mit mindestens zwei (Siloxan, Carbosiloxan) bzw. einem (Carbosilan) Silicium- oder Germanium-Atom aufweist und 1 bis 15 C-Atome sowie bis zu 5 zusätzliche Heteroatome aus der Gruppe O, S, N aufweist;
- 25 A =  $C(O)O$ ,  $OC(O)O$ ,  $C(O)$ , O, S,  $C(O)NR''$ ,  $OC(O)$ ,  $NR''C(O)$ ;
- a = 1, 2 oder 3;
- b = 0, 1 oder 2;
- a + b = 3;
- c = 1, 2, 3 oder 4;
- 30 d = 0 oder 1.

2. Silane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel die Reste und Indizes die folgende Bedeutung haben:

5 B = ein ein- bis vierwertiger, geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 30 Kohlenstoffatomen;

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl;

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl;

10 R' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;

A = C(O)O, OC(O)O, C(O), O, OC(O);

15 U = ein anorganisch modifizierter organischer Rest, der ein Siloxan-, Carbosilan- oder Carbosiloxangerüst mit mindestens zwei (Siloxan, Carbosiloxan) bzw. einem (Carbosilan) Silicium-Atom aufweist und 1 bis 15 C-Atome sowie bis zu 5 zusätzliche Heteroatome aus der Gruppe O, N aufweist;

a = 1, 2 oder 3;

20 b = 0, 1 oder 2;

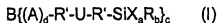
a + b = 3;

c = 1, 2, 3 oder 4;

d = 0 oder 1.

- 25 3. Verfahren zur Herstellung der Silane nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Dihydridosiliciumverbindung mit einer Alkenylsilanverbindung, die hydrolysierbare Gruppen enthält, äquimolar umgesetzt wird und die verbliebene Hydridosilylgruppe durch erneute Hydrosilylierung mit einer mindestens zweifach ungesättigten organischen
- 30 Verbindung umgesetzt wird.

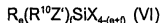
4. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von Kiesel­säurepolykondensaten oder von Kiesel­säureheteropolykondensaten durch hydrolytische Kondensation von einer oder mehreren hydrolytisch kondensierbaren Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder von Feuchtigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 Mol-% auf der Basis monomerer Verbindungen der hydrolytisch kondensierbaren Verbindungen aus Silanen der allgemeinen Formel I ausgewählt werden:



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen solche Verbindungen einsetzt, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, die radikalisch oder ionisch polymerisierbar sind.

6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VI, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, einsetzt:



in der die Reste R und X die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

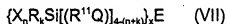
$R^{10}$  = Alkyl- oder Alkenyl-, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können;

Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe;

5 e = 0, 1, 2 oder 3;

f = 0, 1, 2 oder 3, mit e + f = 1, 2 oder 3.

7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VII, gegebenenfalls in vorkondensierter Form einsetzt:



15 in der die Reste R und X die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

Q = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR'', mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

20 E = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung E' mit mindestens einer (für l = 1 und Q = NHC(O)O oder NHC(O)NR'') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet, mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

R<sup>11</sup> = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen;

25 n = 1, 2 oder 3;

k = 0, 1 oder 2;

l = 0 oder 1;

x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung E' minus 1 entspricht bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindung in der Verbindung E' ist, wenn l = 1 und Q für NHC(O)O oder NHC(O)NR'' steht.

30

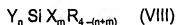


8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel VII einsetzt, in der sich der Rest E von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung E' mit zwei oder mehr Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen ableitet.

5

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VIII, gegebenenfalls in vorkondensierter Form einsetzt:

10



in der die Reste X und R die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

15

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonanrest enthält;

n = 1, 2 oder 3;

m = 1, 2 oder 3, mit n + m 4.

20

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Komponente eine oder mehrere, im Reaktionsmedium lösliche Aluminium-, Titan- oder Zirkoniumverbindungen, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, der Formel:

25



einsetzt, in der M Titan oder Zirkonium bedeutet, die Reste R, R<sup>0</sup> und X gleich oder verschieden sind, R<sup>0</sup> Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Acyloxy darstellt, y eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, insbesondere 2 bis 4, z für 0, 1, 2 oder 3 steht, vorzugsweise für 0, 1 oder 2 und X und R wie in Anspruch 1 oder 2 definiert sind.

30

11. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polykondensat einen oder mehrere Initiatoren zusetzt und das Polykondensat thermisch, photochemisch, kovalent-nucleophil oder redoxinduziert härtet.

5

12. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polykondensat vor der Polymerisation eine oder mehrere radikalisch und/oder ionisch polymerisierbare Komponenten zusetzt.

10

13. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 zur Herstellung von Polymerisaten durch radikalische Polymerisation einer oder mehrere C=C-Doppelbindungen enthaltender Verbindungen und gegebenenfalls anderer radikalisch polymerisierbarer Verbindungen und gegebenenfalls durch ionische Polymerisation einer oder mehrerer ionisch polymerisierbarer Verbindungen, durch Einwirkung von Wärme und/oder elektromagnetischer Strahlung und/oder redoxinduziert und/oder kovalent-nucleophil, gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrere Initiatoren und/oder eines Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, aus Silanen der Formel I:

15

20

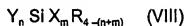


ausgewählt werden, in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 oder 2 definiert sind.

25

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationisch polymerisierbare Verbindungen eines oder mehrere Silane der allgemeinen Formel VIII einsetzt:

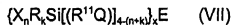
30



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 9 definiert sind

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere radikalisch polymerisierbare Verbindungen eines oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VII einsetzt:

5



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 7 definiert sind.

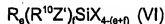
10

16. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymerisat, gegebenenfalls in Anwesenheit weiterer, hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, hydrolytisch kondensiert.

15

20

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VI, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, einsetzt:



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 6 definiert sind.

25

30

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel IX, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, einsetzt:



in der die Reste X, R und R' die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

5 G = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen;

A = O, S oder NH für d = 1 und

Z = CO und

10 R<sup>20</sup> = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und

R<sup>21</sup> = COOH;

oder

15 A = O, S oder NH für d = 1 und

Z = CO und

20 R<sup>20</sup> = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Rest durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppenunterbrochen sein können, und

R<sup>21</sup> = H;

oder

25 A = O, S, NH oder COO für d = 1 und

Z = CHR, mit R gleich H, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl, und

30 R<sup>20</sup> = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und

R<sup>21</sup> = OH;

oder

A = O, S, NH oder COO für d = 0 und

- 5 R<sup>20</sup> = Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und
- R<sup>21</sup> = OH;

10 oder

A = S für d = 1 und

Z = CO und

R<sup>20</sup> = N und

15 R<sup>21</sup> = H;

a = 1, 2 oder 3;

b = 0, 1 oder 2;

a + b = 3;

20 c = 1, 2, 3 oder 4;

d = 0 oder 1.

19. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 oder 2 im dentalen Bereich zur Herstellung von Füllungsmaterialien, Zementen, provisorischen Kronen- und Brückenmaterialien, Verblendmaterialien, Lacken; Sealem, Haftvermittlern, Primern und Bondings.
- 25

## Zusammenfassung

### Hydrolysierbare und polymerisierbare Silane mit geringer Viskosität und deren Verwendung

5

Die Erfindung betrifft hydrolysierbare und polymerisierbare, niedrig viskose und flexible Silane der allgemeinen Formel I

10



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

- 15 B = ein ein- bis vierwertiger, geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen;
- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl; Alkoxy carbonyl oder  $NR''_2$ .
- R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;
- 15 R' = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Alkylarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;
- 20 R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;
- U = ein anorganisch modifizierter organischer Rest, der ein Siloxan-, Carbosilan- oder Carbosiloxangerüst mit mindestens zwei (Siloxan, Carbosiloxan) bzw. einem (Carbosilan) Silicium- oder Germanium-Atom aufweist und 1 bis 15 C-Atome sowie bis zu 5 zusätzliche Heteroatome aus der Gruppe O, S, N aufweist;
- 25 A = C(O)O, OC(O)O, C(O), O, S, C(O)NR'', OC(O),  $NR''C(O)$ ;
- a = 1, 2 oder 3;
- 30 b = 0, 1 oder 2;
- a + b = 3;
- c = 1, 2, 3 oder 4;

d = 0 oder 1.

---

- 5 Trotz ihrer niedrigen Viskosität und ihrer Flexibilität dampfen die Silane nicht aus den mit ihnen formulierten Massen aus, und sie eignen sich alleine oder zusammen mit anderen Komponenten zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen, Füll-, Klebe- oder Dichtungsmassen, Formkörpern oder Einbettmaterialien.